Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

156. BAND, 4. HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

ABGESCHLOSSEN AM 18. MAI 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 156 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 4

Originalabhandlungen — Seite

Mutschin, A., und **K. Maennchen,** Beiträge zur Kenntnis der Ultrarot-Absorptionsspektren verschiedener Phosphorverbindungen. 1. Mitteilung Alkaliorthophosphate. Mit 5 Textabbildungen 241

Patzak, R., und **G. Doppler,** Die Bestimmung von Chrom, Eisen und Aluminium mit Äthylendiamintetraacetat bei gleichzeitiger Anwesenheit aller drei Kationen. Mit 2 Textabbildungen 248

Larrabee, G. B., and **R. P. Graham,** Determination of Thorium in Magnesium Alloys that Contain Zirconium. With 1 Figure in the text 258

Majumdar, A. K., and **B. R. Singh,** Bismuthiol as an Analytical Reagent. Part IX. Determination of Lead and Silver Volumetrically 265

Deshmukh, G. S., and **M. G. Bapat,** Study of Acid and Reductant Functions of Hydrazine Sulphate by Iodate-Iodide Mixture 269

Deshmukh, G. S., and **M. G. Bapat,** Oxidation of Selenite by Alkaline Ferricyanide Using Osmium Tetroxide as a Catalyst 273

Deshmukh, G. S., and **M. G. Bapat,** Determination of Thiourea and its Methyl Derivatives by Hypoiodite Oxidation, and Iodine Monochloride End Point; Iodine Bromide End Point in the Titration of Thiourea with Iodate 276

Winter, E., Indicator für die Kohlendioxydsättigung von Kalilauge . . . 281

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem analytischen Laboratorium der Firma Zschimmer & Schwarz, Oberlahnstein, und aus der Firma E. Leitz GmbH, Wetzlar

Beiträge zur Kenntnis der Ultrarot-Absorptionsspektren verschiedener Phosphorverbindungen

1. Mitteilung

Alkaliorthophosphate

Von

A. Mutschin und K. Maennchen

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 5. Januar 1957)

Die ultrarotspektroskopischen Untersuchungen an Phosphorverbindungen sind noch im vollen Fluß, wie ein Blick in die Werke von Bellamy[1] und Brügel[3b] zeigt. Im Laufe unserer Untersuchungen erschienen die Veröffentlichungen von Corbridge und Lowe[4a, b, e], über die quantitative Infrarotanalyse der kondensierten Phosphate, außerdem teilte Duval[6] die Ergebnisse seiner Versuche über den Nachweis verschiedener anorganischer Anionen, darunter PO_4^{3-}, HPO_4^{2-} und $H_2PO_4^-$ in Gemischen mit. Nach Duval sind die Valenzschwingungsbanden im Bereich von 1500 K (6,67 μ) bis 900 K (11,11 μ) empfindliche und spezifische Nachweismittel für Phosphate.

Unsere Beiträge sollen die Kenntnisse über die UR-Absorptionsspektren verschiedener Phosphorverbindungen erweitern und vertiefen helfen.

Apparatur. Die Spektrogramme wurden meist mit einem vollautomatischen Leitz Infrarot-Spektrographen aufgenommen. Im Bereich von 15—21 μ wurden auch Aufnahmen mit einem Perkin-Elmer-Gerät ausgeführt.

Methodik. Bei den festen Phosphaten wurden Preßlinge in Kaliumbromid hergestellt. Die Preßtechnik ist von Brügel[3a] eingehend beschrieben worden. Im Bereich von 15—21 μ wurden die Kaliumbromidpreßlinge mit 270 mg KBr hergestellt. Es wurden der Reihe nach eingebettet:

1,349 mg $NaH_2PO_4 + 2\ H_2O$;
1,312 mg $Na_2HPO_4 + 12\ H_2O$;
1,301 mg $Na_3PO_4 + 12\ H_2O$;
und 1,317 mg $(NH_4)_2HPO_4$.

In dem zuletzt erwähnten Bereich wurden die Messungen mit einem Kaliumbromid-Prisma ausgeführt. Die Orthophosphorsäure wurde vor der Aufnahme in geringer Menge in Tetrachlorkohlenstoff verteilt.

Verwendete Salze. Es ist notwendig, die gemessenen Phosphate nach ihrer Herkunft und Zusammensetzung genau zu beschreiben, um ihre Spektren mit Erfolg diskutieren zu können. Mitteilungen ohne derartige Angaben sind mitunter von geringem Wert. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf Untersuchungen von Duval[5], welcher in handelsüblichen Dinatriumphosphaten häufig statt 12 Molen Kristallwasser nur etwa 7 Mole und in Trinatriumphosphaten statt 12 Molen nur 10 Mole und noch weniger Kristallwasser fand. Fischer und Kraft[7] erwähnen ein Tetranatriumdiphosphat zur Analyse, welches statt 10 nur 9 Mole Kristallwasser aufwies.

Zu unseren Aufnahmen dienten hauptsächlich Mercksche Präparate. Die Artikel-Nummern beziehen sich auf den Katalog 1955/56, in dem auch die Angaben über die maximalen Verunreinigungen der analysenreinen Produkte zu finden sind.

Die untersuchten Salze sind:

Trinatriumphosphat, $Na_3PO_4 + 12\ H_2O$ p. a.
(Artikel Nr. 6578) (Abb. 1);

Trinatriumphosphat, $Na_3PO_4 + 12\ H_2O$
(technisches Produkt der Chemischen Fabrik Budenheim/Rh.) (Abb. 2);

Dinatriumphosphat, $Na_2HPO_4 + 12\ H_2O$ p. a.
(Artikel 6579) (Abb. 3);

Mononatriumphosphat $NaH_2PO_4 + 2\ H_2O$
purissimum (Artikel 6345) (Abb. 4);

Orthophosphorsäure p. a.
(Artikel 573) (Abb. 5);

Ammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$
(Artikel 1207).

Die Zusammensetzung der angeführten Salze entsprach den Formeln. Auf eine Besonderheit des Trinatriumphosphats zur Analyse kommen wir noch zurück.

Versuchsergebnisse. In den Abb. 1—5 (S. 244/6) sind Ultrarotspektren der vorstehend genannten Verbindungen wiedergegeben. Tabelle 1 enthält die Absorptionsmaxima der vier Natriumphosphatpräparate. Mit Rücksicht auf die Kartei zur Dokumentation in der Molekülspektroskopie[2] sind in der Tabelle außer den K- und μ-Werten auch die prozentischen Absorptionswerte angegeben.

In Abb. 1 (S. 244) sind eine sehr starke Bande bei 6,92 μ (1445 K) mit 50%iger Absorption und eine mittlere bei 11,39 μ (878 K) mit 18%iger Absorption zu beobachten. Es handelt sich hier um Carbonatbanden, welche durch einen ungewöhnlich hohen CO_3^{2-}-Gehalt des Trinatriumphosphates

Tabelle 1. *UR-Absorptionsmaxima von tertiärem, sekundärem und primärem Natriumphosphat*

Untersuchtes Salz	K	μ	% A	Untersuchtes Salz	K	μ	% A
$Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$	3356	2,98	76	$Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$	1613	6,20	38
p. a.	2288	4,37	16	p. a.	1391	7,19	32
(vgl. Abb. 1,	1626	6,15	25	(Fortsetzung)	1346	7,43	35
S. 244)	1030	9,17	73		1263	7,92	25
					1156	8,65	77
$Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$	3448	2,90	74		1068	9,36	79
techn.	2959	3,38	56		988	10,12	46
(vgl. Abb. 2,	2882	3,47	44		946	10,57	60
S. 244)	2347	4,26	19		855	11,70	66
	1653	6,05	34				
	1575	6,35	27	$NaH_2PO_4 \cdot 2\ H_2O$	3390	2,95	96
	1034	9,67	70	puriss.	2857	3,50	82
	1013	9,87	72	(vgl. Abb. 4,	1618	6,18	71
	941	10,62	29	S. 245)	1279	7,82	62
	901	11,10	24		1242	8,05	61
	741	13,50	29		1160	8,62	65
					1091	9,17	67
$Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$	3333	3,00	64		1040	9,62	64
p. a.	2857	3,50	42		956	10,54	65
(vgl. Abb. 3,	2801	3,57	41		937	10,67	66
S. 245)	2404	4,16	38		903	11,08	60
	2288	4,37	39		891	11,22	59
	1701	5,88	35				

hervorgerufen worden sind. Der normale Carbonatgehalt von analysenreinem $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$ erreicht maximal 0,002% CO_2. Derartig geringe Sodamengen treten unter unseren Aufnahmebedingungen im UR-Diagramm nicht mehr in Erscheinung. Im allgemeinen wird Trinatriumphosphat aus Orthophosphorsäure durch Neutralisation mit Ätznatron oder Soda hergestellt. Das überschüssige CO_3^{2-} könnte daher von der Herstellung stammen. Ebenso ist es möglich, daß die Kohlensäure aus der Luft aufgenommen worden ist. Letzteres trifft bei älteren Präparaten zu, wenn sie nicht luftdicht abgeschlossen waren. Die Carbonatbanden in Abb. 1 sind in der Tab. 1 nicht berücksichtigt.

In den tertiären Phosphaten wird für das Phosphation vielfach nur eine einzige markante Bande gefunden. Wie auch aus Abb. 1 hervorgeht, ist sie sehr breit und tief, mit einer Spitze bei 9,71 μ (1030 K) und 73%iger Absorption. An wasserfreiem Trinatriumphosphat haben CORBRIDGE und LOWE[4c] das Absorptionsmaximum bei 9,73 μ (1028 K) gefunden. Sind Alkylphosphate vorhanden, kann durch Überlagerung die erwähnte Bande sowohl von anorganischen, als auch organischen Orthophosphaten herrühren. Sind keine Alkylphosphate anwesend, dann eignet sich diese Bande extrem hoher Absorption sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Bestimmung tertiärer Phosphate.

In Abb. 2, dem Spektrum des technischen, kristallwasserhaltigen Trinatriumphosphats mit etwa 19% P_2O_5 ist die charakteristische Bande des analysenreinen Salzes bei 9,71 μ (1030 K) durch zwei Spitzen bei 9,67 μ (1034 K) und 9,87 μ (1013 K) ersetzt. Unterschiedlich von Abb. 1 ist in 2 kein CO_3^{2-} nachzuweisen.

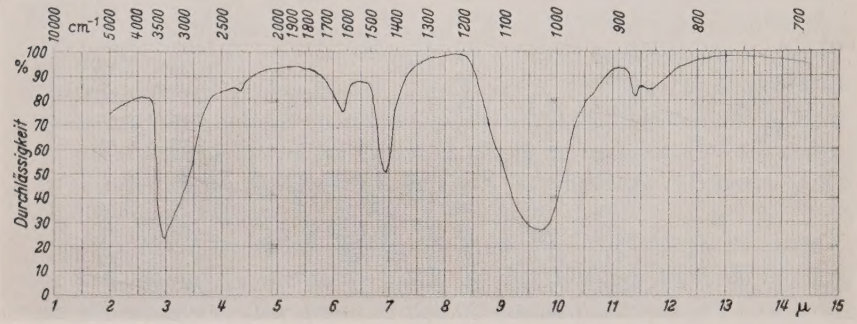

Abb. 1. Ultrarotspektrum von Trinatriumphosphat, $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$, p. a.

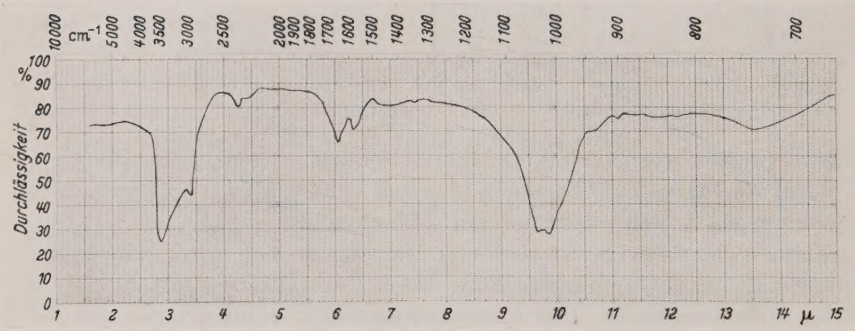

Abb. 2. Ultrarotspektrum von Trinatriumphosphat, $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$, techn.

In den sekundären Phosphaten, z. B. dem Dinatriumphosphat mit 12 H_2O (Abb. 3) ist der charakteristische Teil des Spektrums im Bereich von 7—13 μ zu suchen. Im einzelnen geht es hierbei um die PO-Valenzschwingungsbanden bei 8,65 μ (1156 K); 9,36 μ (1068 K); 10,57 μ (946 K), ferner die POH-Deformationsschwingungsbande bei 11,70 μ (855 K) und die weniger ausgeprägte bei 7,43 μ (1346 K). Corbridge und Lowe[4d] haben Dinatriumphosphat wasserfrei und mit 2 H_2O aufgenommen. Es besteht sowohl unter diesen beiden Aufnahmen, als auch mit unserer in Abb. 3 keine vollständige Übereinstimmung. Das ist erklärlich, denn bei UR-Spektren ein und desselben Salzes mit verschiedenem Kristallwassergehalt sind die einander entsprechenden Banden meist mehr oder weniger gegen einander verschoben.

In den primären Phosphaten, so auch in dem Salz $NaH_2PO_4 \cdot 2\ H_2O$ (Abb. 4) ist ein Teil der Banden breit und flach. Es geht dabei namentlich um die charakteristischen Absorptionen zwischen 7 und 11 μ, wie die PO-Valenzschwingungsbanden 7,82 μ (1279 K); 8,05 μ (1242 K); 8,62 μ (1160 K); 9,17 μ (1091 K); 9,62 μ (1040 K); 10,54 μ (956 K) und 10,67 μ (937 K).

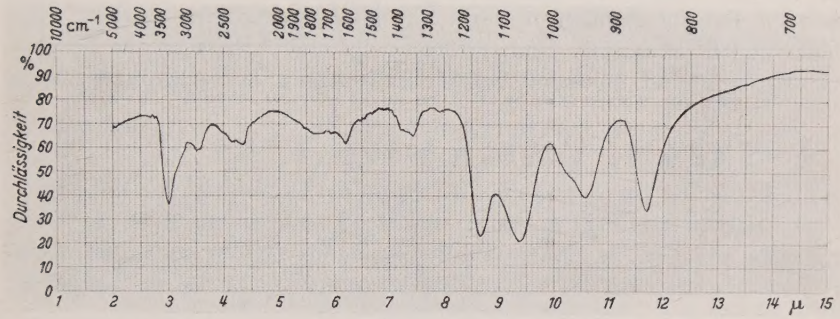

Abb. 3. Ultrarotspektrum von Dinatriumphosphat, $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$, p. a.

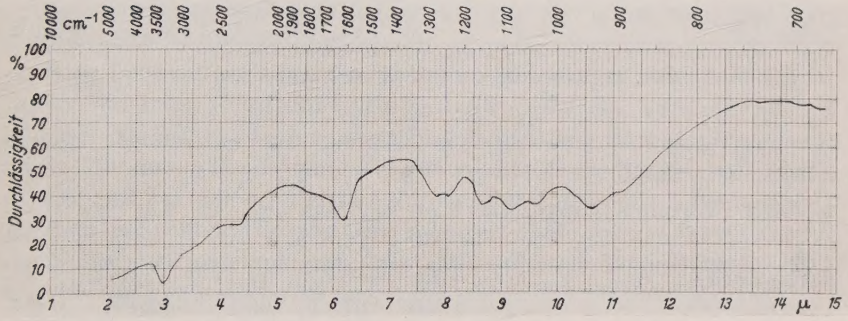

Abb. 4. Ultrarotspektrum von Mononatriumphosphat, $NaH_2PO_4 \cdot 2\ H_2O$, puriss.

Die Lage der Absorptionsspitzen in unserer Abb. 4 stimmt mit den Angaben von CORBRIDGE und LOWE[4d] gut überein. Die Absorptionsmaxima im Spektrum des wasserfreien primären Natriumorthophosphates sind gegenüber dem untersuchten kristallwasserhaltigen mit 2 H_2O verschoben[4d]. KH_2PO_4 zeigt nach CORBRIGDE und LOWE[4d] denselben seichten Verlauf der Banden wie $NaH_2PO_4 \cdot 2\ H_2O$ in Abb. 4.

Flache Absorptionsbanden eignen sich mitunter noch zum qualitativen Nachweis, sofern keine Überlagerungen stattfinden, was aber bei Mehrstoff-Systemen häufig vorkommt. Für quantitative Bestimmungen sind breite und flache Banden kaum brauchbar. Ebenso wie beim primären Natriumorthophosphat findet man seichte Absorptionsbanden auch beim primären Natriumdiphosphat oder Natriumpyrophosphat.

Noch ungünstiger, das heißt noch flacher ist ein Teil der Banden in den Spektren der freien Säuren, nämlich der Ortho- und Pyro- oder Diphosphorsäure, mit Ausnahme der Metaphosphorsäure (vgl. Abb. 5).

Ein Schema der charakteristischen Absorptionsmaxima aus den UR-Spektrogrammen der Natriumorthophosphate, das aus den Angaben in [1] S. 278 abgeleitet werden kann, muß um die Feststellung erweitert werden, daß die Banden primärer Phosphate wegen ihres seichten Verlaufs denen sekundärer und tertiärer selbst bei Änderung der Absorptionstechnik und höherem Auflösungsvermögen der Apparatur nicht

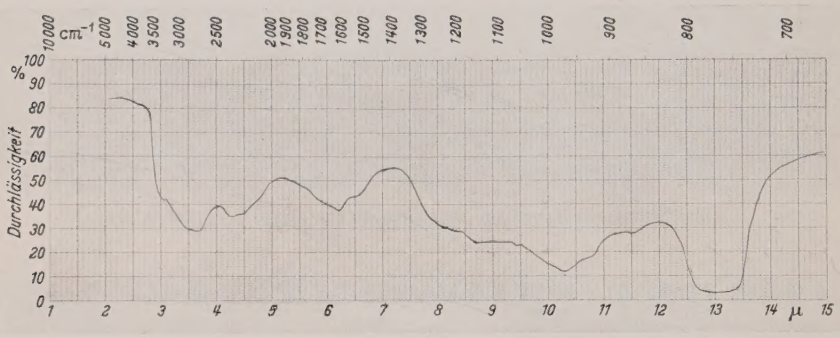

Abb. 5. Ultrarotspektrum von Orthophosphorsäure, p. a. in CCl_4

gleichwertig sind. Unter Mitberücksichtigung unserer Messungen ergeben sich die Bereiche für:

tertiäres Natriumorthophosphat		9,71 — 10,0 μ			
		1030	1000 K		
sekundäres	„	7,43 — 10,57 μ		11,11 — 12,05 μ	
		1346	946 K	900	830 K
primäres	„	7,82 — 9,62 μ		10,53 — 11,11 μ	
		1279	1040 K	956	900 K

Wir haben auch im Bereich von 15—21 μ Aufnahmen von primärem, sekundärem, tertiärem Natriumorthophosphat und von Diammoniumorthophosphat ausgeführt. Wie bereits eingangs erwähnt worden ist, wurden die Messungen auf einem Perkin-Elmer-Gerät und Leitz-Apparat vorgenommen. Die Aufnahmen auf den beiden Geräten stimmten miteinander überein. Über 21 μ bis 25 μ wurden keine brauchbaren Absorptionen festgestellt.

Das primäre Natriumorthophosphat zeigt eine sehr breite und flache Bande bei 18,6 μ (537 K) mit einem Absorptionsmaximum von 77%. Die Kurve des UR-Spektrums einschließlich der erwähnten Bande eignet sich nicht zum Nachweis des $NaH_2PO_4 \cdot 2\,H_2O$.

Das sekundäre Natriumorthophosphat zeigt zum Unterschied vom primären einige spezifische Banden. Es sind dies:

16,2 μ (617 K) mit 58% A;
17,9 μ (558 K) mit 68% A;
18,6 μ (537 K) mit 75% A;
und 19,3 μ (516 K) mit 76% A.

Die Absorptionsbanden des sekundären Ammoniumorthophosphats stimmen mit den Banden des $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ nicht überein. Es macht sich hier der Einfluß des Kations ganz besonders geltend. Die Spitzen wurden bei 18,05 μ (554 K) mit 83% A;
und 18,85 μ (530 K) mit 81% A gefunden.

Das tertiäre Natriumorthophosphat zeigt breitere und seichtere Banden als das sekundäre. Das Spektrum zwischen 15 und 21 μ eignet sich kaum zum quantitativen Nachweis des $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$. Die Maxima liegen bei 16,25 μ (615 K) mit 65% A;
17,8 μ (561 K) mit 73% A;
18,6 μ (537 K) mit 69% A;
19,2 μ (519 K) mit 62% A.

Die Absorptionsmaxima in den UR-Spektren des primären, sekundären und tertiären Natriumorthophosphats stimmen im Bereich von 15—21 μ auffällig überein. So kehrt das Maximum der einzigen, sehr flachen und breiten Bande bei 18,6 μ (537 K) im $NaH_2PO_4 \cdot 2\,H_2O$ bei $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ und bei $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$ wieder. Die übrigen drei Banden des sekundären Natriumorthophosphats stimmen mit ihren Spitzen bei 16,2 μ (617 K); 17,9 μ (558 K) und 19,3 μ (516 K) mit den entsprechenden drei Maxima im Spektrum des tertiären Salzes ebenfalls überein. Trotzdem sind nur die Banden des sekundären Natriumphosphats im Bereich von 15—21 μ sowohl zum qualitativen als auch quantitativen Nachweis geeignet.

Faßt man die wiederholt erwähnten 4 Absorptionsmaxima als Grundschwingungen auf, dann lassen sich hieraus verschiedene Oberschwingungen ableiten. Es liegt nahe, sie mit den gemessenen Absorptionsmaxima im Spektralbereich von 1—15 μ zu vergleichen (Tab. 2).

Die angeführten Beispiele können noch vermehrt werden. Umgekehrt kann auch von den gemessenen Oberschwingungen auf die Zuordnung der 4 ermittelten Grundschwingungen geschlossen werden. Um aber völlig sicher zu gehen, bedarf es noch einiger Modellversuche.

Tabelle 2

Grund-	1. Ober-	aus der Abb. 3	Zuordnung
schwingung			
617 K	1234 K	1263 K	PO-Valenz
558 K	1116 K	1156 K	PO-Valenz (ionogen)
537 K	1074 K	1068 K	,,
516 K	1032 K	1030 K aus der Abb. 1	,,

Zusammenfassung

1. Es wurden UR-Absorptions-Spektrogramme der Orthophosphorsäure und ihrer Natriumsalze aufgenommen und mit den Literaturangaben verglichen.

2. Im Bereich von 1—15 μ sind die Absorptionsbanden der Orthophosphorsäure und ihres primären Natriumsalzes meist breit und flach, während die Banden der sekundären und tertiären Natriumphosphate markant hervortreten.

3. Im Bereich von 15—25 μ kann man z. B. 1,3 mg Phosphat in 270 mg KBr oder 0,5% Phosphat je KBr-Preßling qualitativ nachweisen.

4. Im Bereich von 15—25 μ lassen sich die Banden des sekundären Natriumsalzes auch quantitativ auswerten.

Literatur

[1] Bellamy, L. J.: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, übersetzt von W. Brügel, S. 236, 278 (1955). — [2] Bergmann, G., u. G. Kresze: Angew. Chem. **67**, 685 (1955); [Kartei zur Dokumentation in der Molekülspektroskopie]. — [3] Brügel, W.: Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 1954; [3a]) S. 196/7; [3b]) S. 287, 327. — [4] Corbridge, D. E. C., and E. J. Lowe: [4a]) Analyt. Chemistry **27**, 1383 (1955); vgl. diese Z. **151**, 438 (1956); [4b]) J. chem. Soc. (London) **1954**, 493; [4c]) Ibid., 498, Tab. 2, (2); [4d]) Ibid., 498. Tab. 2, (20) u. (23); [4e]) Ibid., 4555. — [5] Duval, Cl.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 32 (1955); vgl. diese Z. **150**, 282 (1956). — [6] Duval, Cl.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **240**, 1646 (1955); vgl. diese Z. **148**, 114 (1955/56). — [7] Fischer, J., u. G. Kraft: diese Z. **152**, 61 (1956).

Dr. August Mutschin, Oberlahnstein/Rhein, Chem. Fabrik Zschimmer & Schwarz

---

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

Die Bestimmung von Chrom, Eisen und Aluminium mit Äthylendiamintetraacetat bei gleichzeitiger Anwesenheit aller drei Kationen

Von

R. Patzak und G. Doppler

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 7. Januar 1957)

Vor kurzem konnten wir eine Methode der komplexometrischen Bestimmung des Chrom(III)-Ions mit potentiometrischer Endpunktsindication mitteilen[6], deren Arbeitsbedingungen trotz apparativer Anforderungen als einfach gelten können. Da besonders bei der Bestimmung dieses Ions häufig mit der Anwesenheit störender Fremdionen zu rechnen ist, besitzt eine Arbeitsvorschrift, die diese Störungen unberücksichtigt läßt, für den praktischen Gebrauch nur geringe Bedeutung.

Um die Bestimmungsmethode für ein breiteres Anwendungsgebiet nutzbar zu machen, war es daher erforderlich, eine Vorschrift auszuarbeiten, die die Erfassung des Chrom(III)-Ions besonders neben solchen Kationen ermöglicht, die bei analytischen Operationen ähnliches Verhalten zeigen. Hierbei wurde großer Wert darauf gelegt, daß diese Kationen — in den meisten Fällen handelt es sich dabei um Eisen und Aluminium — ebenfalls einer einfachen Endbestimmung zugeführt werden können. Für die Ausarbeitung einer solchen Bestimmung ergibt sich die Notwendigkeit, die Komplexbildung dieser Kationen in gleicher Weise zu untersuchen, wie es bereits beim Chrom(III)-Ion geschehen ist[6, 16]. Aus diesen Ergebnissen kann dann gefolgert werden, welche Art der Trennung, sei es durch Zugabe von Hilfskomplexbildnern oder durch Variation der Titrationsbedingungen, die besten Resultate liefert und eine einfache Arbeitsmethode bietet.

1. Die Komplexbildung und Rücktitration des Aluminiums

Während die Komplexbildung und Rücktitration des Eisen(III)-Ions keiner weiteren Untersuchung bedurfte — da Eisen(III)-chlorid schon bei unserer bisherigen Arbeitstechnik als Maßlösung diente — war es notwendig, beim Aluminium dieselben eingehenden Untersuchungen anzustellen, wie wir sie beim Chrom(III)-Ion beschrieben haben[6].

Den Ausgangspunkt für unsere Versuche bildeten die grundlegenden Arbeiten von G. Schwarzenbach u. W. Biedermann[16], G. Schwarzenbach, R. Gut u. G. Anderegg[17] und E. Vänninen u. A. Ringbom[20] sowie die Ergebnisse von R. Přibil, Z. Koudela u. B. Matyska[12], K. Ter Haar u. J. Bazen[19], G. W. C. Milner u. J. L. Woodhead[8] u. a.

Demnach ergeben sich die in Abb. 1 wiedergegebenen Beständigkeits-

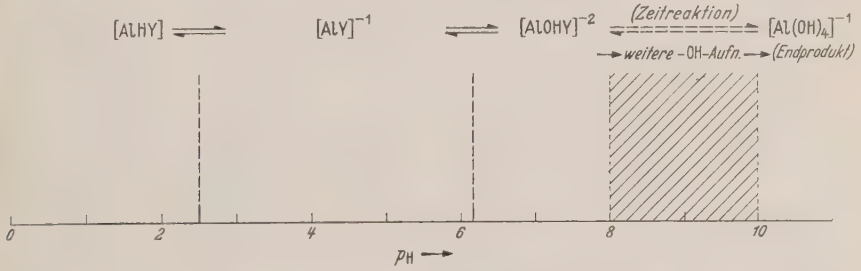

Abb. 1. Beständigkeitsbereiche der Aluminium-ÄDTA-Komplexe

bereiche der einzelnen Aluminiumkomplexe mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) für erreichte Gleichgewichtszustände. Die Bildung dieser Komplexe erfolgt bei p_H-Werten unter 4 relativ rasch, während bei ansteigenden p_H-Werten unter dem Einfluß der reaktionsträgen Aluminiumhydroxokomplexe die Bildungsgeschwindigkeit stark abnimmt. Dies kann gelegentlich dazu führen, daß ohne Erwärmung der Probelösung

Unterwerte an Aluminium gefunden werden. Der Komplexzerfall tritt am leichtesten beim Aluminiumhydrogen-ÄDTA-Komplex ein, dessen große Reaktionsbereitschaft eine Rücktitration des überschüssigen ÄDTA bei p_H-Werten unter 3,5 verbietet, da sonst eine Verdrängung eines Teiles des Aluminium-Ions aus dem ÄDTA-Komplex eintritt, und bei p_H 2,0 eine vollständige Verdrängung des Aluminium-Ions durch Eisen(III)-Ion aus seinem Komplex ermöglicht.

Wir fanden, daß die Komplexbildung des Aluminiums mit ÄDTA weitaus nicht so langsam verläuft wie die des Chrom(III)-Ions, daß also beim gemeinsamen Vorliegen beider Ionen immer die für das Chrom(III)-Ion vorgeschriebene Erhitzungsdauer genügt, um auch das Aluminium-Ion in den ÄDTA-Komplex überzuführen.

Der p_H-Wert und die Temperatur bei der Rücktitration, die beim Chrom(III)-Ion von untergeordneter Bedeutung waren, stellen jedoch beim Aluminium-Ion sehr wesentliche Faktoren dar. Infolge der relativ geringen Stabilität des Aluminium-ÄDTA-Komplexes (im Vergleich zur Stabilität des Eisen(III)- und des Chrom(III)-Komplexes)[15] gelingt eine exakte Rücktitration des überschüssigen ÄDTA nur bei p_H-Werten über 4,5 und einer Temperatur von 40° C. Hält man diese Bedingungen nicht

Tabelle 1. *Aluminiumbestimmung durch potentiometrische Rücktitration des ÄDTA-Überschusses mit Eisen(III)-chloridlösung*

p_H-Wert	Temp. °C	Gegeben Aluminium mg	0,01 m Na_2H_2Y in ml	0,1 m $FeCl_3$ in ml	Gefunden Aluminium mg	Differenz in mg	Differenz in %	Vol. ml
2,0	40	2,502	20,02	1,947	0,148	—2,354	— 94,08	50
3,0	40	2,502	20,02	1,112	2,401	—0,101	— 4,04	50
4,0	40	2,502	20,02	1,103	2,426	—0,076	— 3,04	50
5,0	40	2,502	20,02	1,092	2,455	—0,047	— 1,88	50
2,0	50	2,502	20,02	1,998	0,011	—2,491	— 99,56	50
3,0	50	2,502	20,02	1,125	2,366	—0,136	— 5,44	50*
4,0	55	2,502	20,02	1,118	2,385	—0,117	— 4,68	50*
5,0	50	2,502	20,02	1,100	2,434	—0,068	— 2,72	50*
2,5	60	2,502	20,02	1,745	0,693	—1,809	— 72,36	50*
1,5	60	2,502	20,02	2,003	—0,003	—2,505	—100,10	50
3,0	40+	2,502	20,02	1,105	2,420	—0,082	— 3,28	50
4,0	40+	2,502	20,02	1,095	2,447	—0,055	— 2,20	50
5,0	40+	2,502	20,02	1,079	2,490	—0,012	— 0,48	50
3,0	50+	2,502	20,02	1,115	2,393	—0,109	— 4,36	50*
4,0	50+	2,502	20,02	1,100	2,434	—0,068	— 2,72	50*
5,0	50+	2,502	20,02	1,088	2,466	—0,036	— 1,44	50*
4,5	40+	2,502	20,02	1,092	2,455	—0,047	— 1,88	50
5,0	40+	2,502	20,02	1,077	2,496	—0,006	— 0,24	50
4,5	40+	1,251	10,01	0,542	1,238	—0,013	— 1,04	30
5,0	40+	1,251	10,01	0,537	1,252	+0,001	+ 0,08	30

* Potential läuft zurück; die Werte sind daher nicht einwandfrei reproduzierbar.
+ Vor der Temperatureinstellung kurzfristig zum Sieden erhitzt.

ein, so wird im Titrationsendpunkt wohl ein Potentialsprung wahrgenommen, doch läuft das Potential wegen der Verdrängung des Aluminiums durch Eisen aus dem ÄDTA-Komplex nach kurzer Zeit wieder auf den Ausgangswert zurück. Dieser Vorgang wiederholt sich bei erneuter Zugabe von Eisen(III)-chlorid. Da dieser Potentialsprung (in Abhängigkeit von p_H-Wert und Temperatur) meist mehr oder weniger spät eintritt, kann auch durch rasche Potentialablesung dieser Fehler nicht vollständig eliminiert werden. Es treten dabei immer Unterwerte an Aluminium auf. Eine Herabsetzung der Temperatur bei der Rücktitration verzögert die Potentialeinstellung und sollte deshalb besser vermieden werden.

Will man aber bei der Rücktitration eine möglichst rasche Verdrängung des Aluminium-Ions aus dem ÄDTA-Komplex erreichen, dann führt man die Titration am besten bei Temperaturen zwischen 50° und 60° C im p_H-Bereich zwischen 1,5 und 2,0 aus. In diesem Falle gelingt auch ohne Wartezeit eine glatte Titration der gesamten eingesetzten ÄDTA-Menge (vgl. auch Tab. 1).

2. Der Einfluß verschiedener Anionen auf die Titration von ÄDTA mit Eisen(III)-chloridlösung

Durch die Lösungs- bzw. Verarbeitungsoperationen bei Erz-, Mineral- und Legierungsanalysen werden oft hohe Konzentrationen an Neutralsalzen in die Untersuchungslösung gebracht. Auch komplexbildende Anionen können in hoher Konzentration vorhanden sein, sei es zu Puffer-

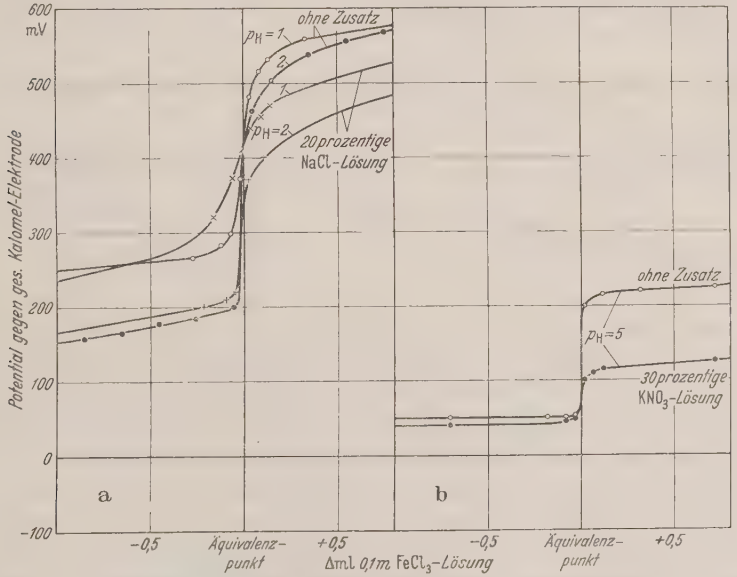

Abb. 2 *a—f*. Der Einfluß verschiedener Anionen auf die Form der Titrationskurve (s. S. 252/53)
Abb. 2 *a* Der Einfluß von NaCl; *b* Der Einfluß von KNO_3

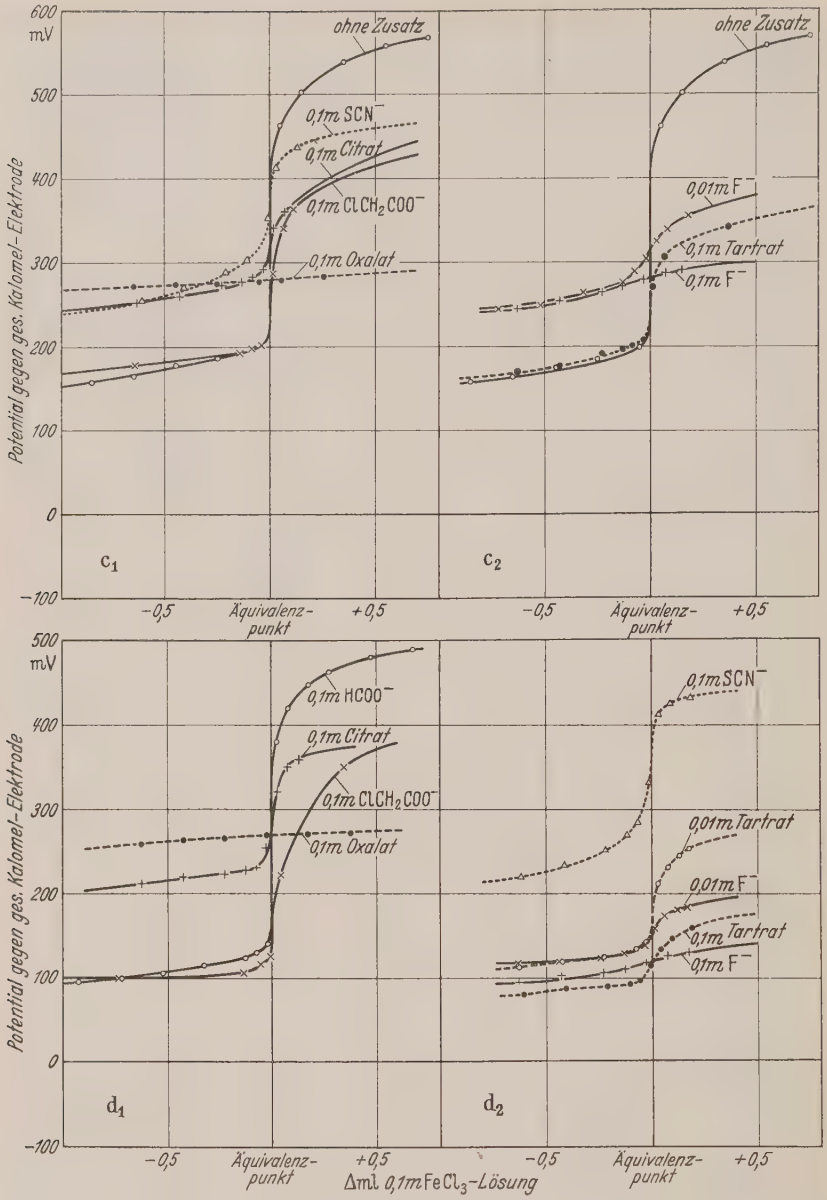

Abb. 2 *c* Der Einfluß von Komplexbildnern (pH 2,0); *d* Der Einfluß von Komplexbildnern (pH 3,0)

zwecken oder zur Verhinderung unerwünschter Fällungen. Darüber hinaus bieten komplexbildende Anionen oft die Möglichkeit, Titrationsbedingungen selektiver zu gestalten[1, 4, 5, 7, 10, 13, 18]. Diese Möglichkeit ist

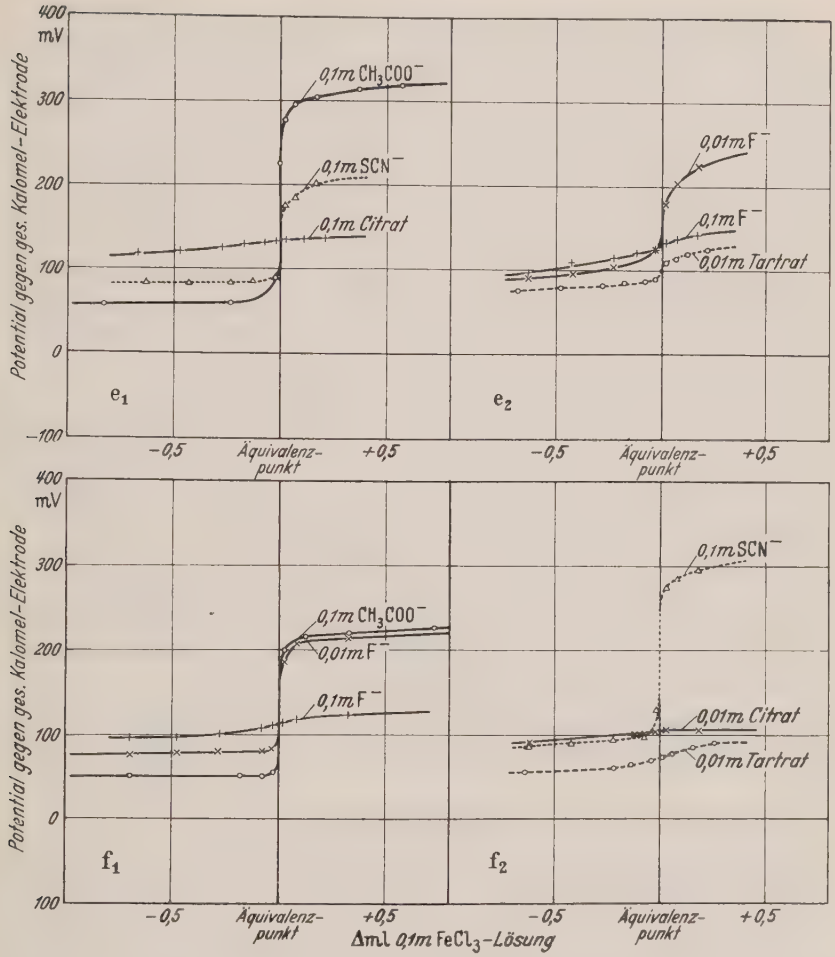

Abb. 2 *e* Der Einfluß von Komplexbildnern (p_H 4,0); *f* Der Einfluß von Komplexbildnern (p_H 5,0)

vielleicht für eine Eisen-Chrom-Aluminium-Trennung von untergeordneter Bedeutung, dürfte jedoch im Hinblick auf die zusätzliche Anwesenheit anderer Schwermetallkationen von Interesse sein. Nach den Untersuchungen von R. Bock u. M. Hermann[3] beeinflussen Anionen besonders in höheren Konzentrationen und in Abhängigkeit vom p_H-Wert in verschiedenem Maß den Potentialwert des Eisen(II)-Eisen(III)-Systems. Da bei unserer Titrationsmethode dieses System die Grundlage für die Aufstellung der Titrationskurve bildet, studierten wir den Einfluß der wichtigsten Anionen auf die Form der Titrationskurve. Abb. 2 gibt die hierbei gewonnenen charakteristischen und gut reproduzierbaren Kurven wieder.

3. Arbeitstechnik der Eisen(III)-Chrom(III)-Aluminium-Trennung

Die Verwendung von Komplexbildnern zur Tarnung eines Ions (z. B. Fluorid für Aluminium) ist zwar in gewissen Konzentrationsbereichen möglich, führt aber durch Verkleinerung des Potentialsprunges zu ungenaueren Analysenresultaten. Aus diesem Grund machten wir von einer anderen Möglichkeit Gebrauch und versuchten durch Variation von Temperatur und p_H-Wert die gestellte Aufgabe zu lösen.

Da das Aluminium bei p_H-Werten unter 2,0 und einer Temperatur von 50° bis 60° C durch Eisen(III)-Ion glatt aus dem ÄDTA-Komplex verdrängt wird und Chrom(III)-Ion in diesem Temperaturbereich und bei p_H-Werten unter 2,0 mit ÄDTA nicht oder nur äußerst träge reagiert, bereitet es keine Schwierigkeit, die Titrationsbedingungen zur Bestimmung dieser drei Kationen aus einer Probe festzulegen.

Führt man die Rücktitration bei p_H 5,0 und 40° C durch, nachdem man durch kurzes Erhitzen zur Siedetemperatur Chrom und Aluminium in den ÄDTA-Komplex übergeführt hat, so ergibt sich der ÄDTA-Verbrauch für die Summe der drei Kationen. Wird die Rücktitration nach vorangegangenem Erhitzen (p_H 5,0) bei p_H 1,5 und 50—60° C durchgeführt, so wird das Aluminium durch Eisen(III)-Ion aus seiner Komplexbindung verdrängt und der ÄDTA-Verbrauch entspricht der Summe von Eisen(III)- und Chrom(III)-Ion. Titriert man jedoch unter gleichen Bedingungen ohne vorhergehendes Erhitzen, so ergibt sich aus dem ÄDTA-Verbrauch der Gehalt an Eisen(III)-Ion, da dieses allein unter den herrschenden Bedingungen mit ÄDTA einen genügend stabilen Komplex bildet.

4. Einfluß von Fremdionen

Wie allgemein bekannt, wird vor allem die Titration bei p_H 5,0 von den meisten mehrwertigen Kationen mit Ausnahme der Erdalkali-Ionen gestört. Viele dieser Kationen lassen sich aber entweder durch einfache analytische Operationen (z. B. Schwefelwasserstoffällung) entfernen oder liegen neben Chrom, Eisen und Aluminium nur äußerst selten in einer die Genauigkeit beeinträchtigenden Menge vor. Von den störenden Kationen untersuchten wir nur Titan(IV)-Ion, da dieses häufig mit Chrom, Eisen und Aluminium vergesellschaftet in mineralischem Material vorkommt. Dieses bildet mit ÄDTA einen äußerst schwachen Komplex[2, 11], ein Umstand, der bereits von R. Přibil u. P. Schneider[14], R. Přibil u. J. Adam[11] und W. F. Pickering[9] zu seiner Abtrennung von Eisen und Aluminium benutzt wurde. Trotzdem stört Titan(IV)-Ion durch Ausfallen während der Titration bei p_H 5,0 bzw. durch merkbare Komplexbildung im p_H-Bereich von 1,5—2,0[2] die Titration. Ist dieses Ion in der Untersuchungslösung anwesend, muß es entfernt werden, um die Bestimmung nicht zu gefährden.

Dieses Vorhaben kann aber nicht so geschehen, wie R. Přibil u. P. Schneider[14] vorschreiben, da unter diesen Umständen ein Teil des Chrom(III)-Ions mitgefällt und so der Bestimmung entzogen wird. Auch das Erhitzen bei p_H 5,0 mit ÄDTA-Überschuß führt nicht zum Ziele, da das sofort ausfallende $Ti(OH)_4$ auch hier einen Teil des Chroms einschließt und so Unterwerte an Chrom(III)-Ion gefunden werden. Es ist jedoch möglich, durch längeres Kochen bei p_H 2,0 das Chrom(III)-Ion in den ÄDTA-Komplex zu überführen und anschließend die Fällung des Titans nach R. Přibil u. P. Schneider[14] vorzunehmen. Auf diese Weise wird zwar die Titration des Eisen(III)-Ions bei p_H 1,5 unmöglich, da nunmehr alles Chrom als ÄDTA-Komplex vorliegt, jedoch hat sich gezeigt, daß hier die ebenfalls von R. Přibil u. P. Schneider[14] angegebene Laugenfällung vorgenommen werden kann, durch die nur das Eisen ausgefällt wird, während Chrom und Aluminium in Lösung verbleiben. So wird es möglich, sowohl das Eisen als auch das Chrom bei p_H 1,5 ohne Störung zu titrieren.

Nebenbei kann vermerkt werden, daß durch die oben angegebene Arbeitstechnik das Chrom(III)-Ion von allen 3- und mehrwertigen Kationen getrennt werden kann, die die Titration bei p_H 1,5 stören würden. Somit besteht hierdurch die Möglichkeit, auf einfache Weise das Chrom(III)-Ion neben beliebigen anderen Kationen zu bestimmen.

5. Experimentelles

Über die Herstellung der Chrom(III)-chloridlösung, der Eisen(III)-chloridlösung, der ÄDTA-Lösung sowie der verwendeten Pufferstammlösungen wurde schon eingehend berichtet[6].

Zur Bereitung der Aluminiumchloridlösung lösten wir etwa 10 g analysenreines kristallisiertes Aluminiumchlorid unter Zusatz von 10 ml konz. Salzsäure p. a. mit Wasser zu 100 ml. Nachdem der Titer dieser Lösung durch Bestimmung als Aluminiumoxinat genauest ermittelt worden war, wurde durch Verdünnung dieser Stammlösung eine etwa 0,05 m Aluminiumchloridlösung hergestellt.

Zur Herstellung einer etwa 0,05 m Titan(IV)-chloridlösung wurden etwa 8 g Titandioxyd p. a. mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen, in 20%iger Schwefelsäure aufgenommen und mit verdünntem Ammoniak Titan(IV)-hydroxyd gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde der Niederschlag in einer genügenden Menge 2 n Salzsäure gelöst und zu 1 l mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt.

Die p_H- und Potentialmessungen sowie die Temperaturregelung wurden so, wie schon berichtet[6], durchgeführt.

6. Arbeitsvorschrift

Nach Abtrennung der Kupfer- und Arsengruppe durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung werden Eisen, Chrom und Aluminium je nach den anderen noch vorliegenden Kationen entweder mit Ammoniak oder nach der Bariumcarbonatmethode von den übrigen Begleit-Ionen abgetrennt. Ist Titan anwesend, so fällt dieses mit aus. Es sind in diesem Fall die im Abschnitt 4 erwähnten Hinweise zu berücksichtigen.

Der erhaltene Niederschlag wird mit möglichst wenig Salzsäure in Lösung gebracht, in einen geeigneten Meßkolben übergeführt und zur Marke aufgefüllt.

Für jede der drei zur Bestimmung notwendigen Titrationen wird ein aliquoter Teil der Lösung verwendet, wobei darauf geachtet werden muß, daß die Summe der drei zu bestimmenden Ionen 20 mg nicht überschreitet. Zu der schwach sauren Probelösung fügt man 10 ml Acetatpuffer von p_H 5,0 und einen Überschuß an 0,01 m ÄDTA-Lösung. Das Titrationsvolumen soll jetzt nicht mehr als 100 ml betragen. Die so vorbereitete Probe wird 5 min bei Siedetemperatur gehalten und zur Durchführung der Rücktitration auf 40° C abgekühlt. Der Überschuß an ÄDTA wird mit 0,1 bzw. 0,01 m Eisen(III)-chloridlösung zurücktitriert (Verbrauch *A* ml).

Ein gleicher Teil der Probelösung wird mit 2—3 ml Acetatpuffer von p_H 5,0 und mit der gleichen Menge ÄDTA-Lösung versetzt und ebenfalls 5 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 50—60° C gibt man 10 ml Monochloressigsäurepuffer von p_H 1,5 hinzu und führt die Rücktitration wie bei der ersten Titration durch (Verbrauch *B* ml).

Zu einem weiteren, gleichgroßen Teil der Lösung werden 10 ml Monochloressigsäurepuffer von p_H 1,5 und wieder die gleiche Menge an 0,01 m ÄDTA-Lösung zugegeben. Nachdem man auf 50° C erwärmt hat, wird die Rücktitration unverzüglich vorgenommen (Verbrauch *C* ml).

Der Gehalt an Chrom, Eisen und Aluminium errechnet sich, wenn der Verbrauch an Eisen(III)-chloridlösung für die zugesetzte ÄDTA-Menge mit *Y* bezeichnet wird, wie folgt:

$$(Y - C) \cdot 55{,}84 \cdot m = \text{mg Eisen}$$
$$(C - B) \cdot 52{,}01 \cdot m = \text{mg Chrom}$$
$$(B - A) \cdot 26{,}98 \cdot m = \text{mg Aluminium.}$$

m bedeutet in obiger Rechnung die Molarität der Eisen(III)-chloridmaßlösung.

7. Beleganalysen

Tab. 2 enthält eine Anzahl Analysen, die an Proben mit verschiedenen Konzentrationen an Eisen, Chrom und Aluminium ausgeführt wurden.

Tabelle 2. *Eisen-Chrom-Aluminium-Trennung durch potentiometrische Rücktitration des ÄDTA-Überschusses mit Eisen(III)-chloridlösung*

Gegeben			0,01 m	Verbrauch an 0,1 m $FeCl_3$*			Gefunden		
Eisen mg	Chrom mg	Aluminium mg	Na_2H_2Y in ml	A ml	B ml	C ml	Eisen mg	Chrom mg	Aluminium mg
5,357	3,484	2,502	30,03	0,437	1,365	2,037	5,395	3,495	2,504
5,357	3,484	2,502	30,03	0,442	1,366	2,039	5,384	3,500	2,493
5,357	3,484	2,502	30,03	0,442	1,372	2,042	5,367	3,485	2,509
1,071	3,484	2,502	30,03	1,218	2,138	2,811	1,072	3,500	2,482
5,357	1,742	2,502	30,03	0,783	1,705	2,040	5,378	1,742	2,488
5,357	3,484	1,251	30,03	0,913	1,372	2,044	5,356	3,495	1,238

* Die mit *A*, *B* und *C* bezeichneten Verbrauche an Eisen(III)-chloridlösung entsprechen den in Abschnitt 6, „Arbeitsvorschrift", mit denselben Buchstaben bezeichneten Verbrauchen an Maßlösung.

Zusammenfassung

Durch Variation von p_H-Wert und Temperatur bei der Rücktitration des ÄDTA-Überschusses mit Eisen(III)-chloridlösung konnte ein einfacher Weg zur komplexometrischen Bestimmung von Eisen, Chrom und Aluminium bei Anwesenheit aller drei Metall-Ionen angegeben werden.

Durch Titration im p_H-Bereich 1,5—2,0 und einer Temperatur von 50° bis 60° C ohne vorhergehende Erwärmung wird Eisen allein, durch Titration bei den gleichen Bedingungen, jedoch nach vorangegangener Erhitzung für 5 min auf Siedetemperatur bei p_H 5,0 werden Eisen und Chrom und durch Titration bei p_H 5,0 und 40° C nach 5minutigem Erhitzen auf Siedetemperatur wird die Summe aller drei Metallkationen erfaßt. Störungen durch Fremdionen, insbesondere Titan, und Wege zu deren Ausschaltung werden eingehend besprochen.

Literatur

[1] Biedermann, W., u. G. Schwarzenbach: Chimia (Zürich) **2**, 56 (1948). — [2] Blumer, M., u. I. M. Kolthoff: Experientia (Basel) 8, 138 (1952). — [3] Bock, R., u. M. Hermann: Z. anorg. allg. Chem. **273**, 1 (1953). — [4] Borsten, H., u. L. C. E. Kniphorst: De Tex **12**, 479 (1953). — [5] Cheng, K. L., S. W. Melsted u. R. H. Bray: Soil Sci. **75**, 37 (1953); vgl. diese Z. **141**, 54 (1954). — [6] Doppler, G., u. R. Patzak: diese Z. **152**, 45 (1956). — [7] Flaschka, H., u. R. Püschel: diese Z. **143**, 330 (1954). — [8] Milner, G. W. C., u. J. L. Woodhead: Analyst **79**, 363 (1954); vgl. diese Z. **144**, 213 (1955). — [9] Pickering, W. F.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 324 (1953); vgl. diese Z. **143**, 302 (1954). — [10] Přibil, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 58, 64 (1954); vgl. diese Z. **142**, 456 (1954); **143**, 301 (1954). — [11] Přibil, R., u. J. Adam: Chem. Listy **46**, 218 (1952); vgl. diese Z. **138**, 441 (1953). — [12] Přibil, R., Z. Koudela u. B. Matyska: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 80 (1951); vgl. diese Z. **135**, 360 (1952). — [13] Přibil, R., u. Z. Roubal: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1162 (1954). — [14] Přibil, R., u. P. Schneider: Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 886 (1950); vgl. diese Z. **137**, 230 (1952/53). — [15] Schwarzenbach, G.: Die Komplexometrische Titration. Stuttgart: F. Enke 1955. — [16] Schwarzenbach, G., u. W. Biedermann: Helv. chim. Acta **31**, 459 (1948). — [17] Schwarzenbach, G., R. Gut u. G. Anderegg: Helv. chim. Acta **37**, 937 (1954). — [18] Svátek, E., Z. Roubal u. R. Přibil: Chem. Listy **47**, 1472 (1953); vgl. diese Z. **142**, 433 (1954). — [19] Ter Haar, K., u. J. Bazen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 23 (1954); vgl. diese Z. **142**, 457 (1954). — [20] Vänninen, E., u. A. Ringbom: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 308 (1955); vgl. diese Z. **148**, 211 (1955/56).

Dr. G. Doppler, Lehrkanzel für analyt. Chemie im II. chemischen Institut der Univ., Wien IX., Währingerstr. 38

Burke Chemical Laboratories, McMaster University, Hamilton, Canada

Determination of Thorium in Magnesium Alloys that Contain Zirconium

By

G. B. Larrabee* and R. P. Graham

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 14. Januar 1957)

The incorporation of thorium into magnesium-base alloys that have been developed in recent years[1,2] for use at elevated temperatures in aircraft has aroused interest in methods for the determination of thorium in the presence of magnesium, zirconium, zinc, and rare-earth elements. For example, Mayer and Bradshaw[10] have published an absorptiometric method and Wengert et al.[16] a gravimetric method; in each of these, interfering elements are removed by precipitation procedures. In this paper, a polarographic method for the determination of thorium in this kind of alloy is described. Only zirconium offers interference; this is removed by a simple, rapid, and efficient ion-exchange procedure.

Apparatus and Materials

All polarographic measurements were made by means of a Tinsley recording polarograph (type V 722/13, Tinsley Industrial Instruments, London, England). The polarographic cell was a conventional "H" type[8], electrolytic contact to the saturated calomel reference cell being made through a potassium chloride-agar bridge.

A Beckman p_H meter (model G, Beckman Instruments Inc., South Pasadena, USA) was used for p_H measurements, and a Coleman spectrophotometer (model 11, Coleman Electric Company, Maywood, USA) for absorptiometric measurements.

Dowex-1 (50—100 mesh, 7.5% cross-linkage), a quaternary amine polystyrene-divinylbenzene resin (Dow Chemical Company, Midland, USA), was used in the ion-exchange work. The resin was slurried with water and washed into a glass tube, 10 mm inside diameter, and the particles allowed to settle to form a bed 10 cm high. (The bed was supported at the bottom and kept in place at the top with wads of glass wool. The lower end of the 10-mm tubing was joined to smaller tubing that, in turn, was joined to a stopcock.) After a resin bed had been formed, it was washed successively with 25 ml portions of 10 M, 12 M, and 4 M hydrochloric acid and then with 25-ml of water. These washings removed a yellow colour which fresh resin imparts to concentrated hydrochloric acid.

The mercury for the dropping electrode was purified by the usual methods, including distillation *in vacuo*. The m-nitrobenzoic acid was prepared by the method of Kamm and Segur[6]. The thorium tetrachloride was purified as described elsewhere[2]. The zirconium oxychloride was obtained by precipitating the salt, by

* Present Address: Canadian Westinghouse Company Ltd., Hamilton (Canada).

means of 12 M hydrochloric acid, from a cold saturated aqueous solution of a C. P. commercial product. The magnesium was metal purified by sublimation and the mischmetal was a commercial alloy ($45 \pm 1\%$ cerium, 97% total rare-earth elements, 3% iron, 0.004% thorium). The alizarin red S and the disodium salt of 1-(o-arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonic acid were Eastman Kodak (white label) grade.

All other reagents were analyzed grade chemicals.

Rationale of the Method

The method depends on two properties of m-nitrobenzoic acid: the selectiveness of its precipitating action for thorium and the presence in its molecule of a nitro group that is polarographically reducible. In outline, the method consists of dissolving the alloy sample, removing any zirconium that is present, precipitating the thorium as the tetra-(m-nitrobenzoate), dissolving the washed precipitate in acid to yield a solution that contains 4 moles of m-nitrobenzoic acid for every mole of thorium, buffering the solution at p_H 4.0 to permit accurate polarographic measurement of the amount of m-nitrobenzoic acid (after adding tartaric acid to complex the thorium and prevent its re-precipitation), and then measuring the polarographic diffusion current for the reduction of the nitro group of the organic acid. By means of a linear calibration curve, obtained by similar measurements on solutions derived from known amounts of thorium, the diffusion current (wave-height) measurement is related to the amount of thorium in the sample of alloy.

In the polarographic determination, potassium hydrogen phthalate functions both as a buffer (of p_H 4.0) and as supporting electrolyte. A little α-naphthol suppresses polarographic maxima.

Interferences

Obviously, the method is valid only if no element other than thorium is precipitated by the m-nitrobenzoic acid. Besides thorium, this reagent can precipitate cerium(IV), plutonium(IV), and zirconium*; mercury(I) and (II) can be precipitated in a cold but not hot solution and tin(II) and (IV) can interfere[11]. The occurrence of both cerium and zirconium in modern magnesium-base alloys must be anticipated, but the other potentially interfering elements need not be considered. The dissolution procedure ensures that cerium is present as cerium(III), which does not precipitate with m-nitrobenzoic acid. The data of Table 3 (see p. 264) show that cerium does not interfere in the method.

Separations of zirconium and thorium by means of reagents such as oxalic acid, mandelic acid (or p-halomandelic acids), or n-propylarsonic acid, that under appropriate conditions precipitate only one of these

* Throughout this paper "zirconium" should be understood to include the hafnium that is normally associated with zirconium.

elements, are not attractive. Such separations are time-consuming and add to the system substances that are objectionable when the thorium is to be precipitated as the m-nitrobenzoate.

The introduction of an undesirable substance would be avoided, however, if m-nitrobenzoic acid itself were to be used for the separation (and of course the use of the same reagent for both separational and determinative purposes has an inherent appeal). Osborn[11] has claimed that zirconium can be precipitated quantitatively by m-nitrobenzoic acid at a p_H below that at which thorium will precipitate with this reagent; after removal of the zirconium precipitate, the thorium can be precipitated by raising the p_H. Other workers[14] were unable to achieve this separation in a single precipitation, but apparently did with a double one. We have found that m-nitrobenzoic acid can effect a good separation of zirconium and thorium provided that the p_H of precipitation is controlled properly and carefully. Thus, from a chloride system that contained 15.14 $\pm$ 0.01 mg of zirconium and 10.20 $\pm$ 0.01 mg of thorium we recovered, in a single precipitation, 15.15 $\pm$ 0.03 mg of zirconium and 10.23 $\pm$ 0.04 mg of thorium by precipitating the zirconium at p_H 0.65 and the thorium at p_H 2.15. On grounds of both speed and convenience, however, we prefer the ion-exchange separational procedure described below.

Separation of Thorium and Zirconium by Ion Exchange

Thorium and zirconium can be quantitatively separated by means of a cation-exchange resin (Dowex-50)[1], but this procedure has disadvantages if the thorium is subsequently to be determined by the method described in this paper. Thorium is tenaciously held by such a resin and can be eluted conveniently only by complexing agents such as citric acid, oxalic acid, etc.; these would have to be removed by tedious methods before the thorium could be precipitated as the m-nitrobenzoate.

With an anion-exchange resin, however, a clean separation without any complications due to complexing agents can be achieved. The separation depends on the fact that zirconium forms adsorbable chlorido complexes in concentrated hydrochloric acid whereas thorium does not. The thorium, then, passes through the anion-exchange column, and the zirconium is retained on it. The experiments by which the validity of the separational method was established are given below.

At the beginning of each of the experiments, which were performed at room temperature, the column of Dowex-1 resin was rinsed with 30 ml of hydrochloric acid of the concentration to be used in the next stage of the experiment. The level of this acid in the column was lowered until the meniscus barely touched the wad of glass wool on top of the resin. Then a 5.00-ml aliquot portion of a hydrochloric acid solution of thorium or zirconium, or both, was pipetted onto the column and allowed

to seep into the resin until the meniscus again touched the glass wool. The column was then washed, to free it of non-adsorbable metal ions, by adding successive 5-ml portions of hydrochloric acid of the same concentration. The flow rate was 3.1 ml/sq. cm/min. When adsorbed ions were to be eluted from the resin, hydrochloric acid of an appropriate concentration was passed through the column, in 5-ml portions, in the same way. Each 5-ml of column effluent was analyzed as indicated in what follows.

Experiments with 5.00-ml portions of solutions of zirconium (containing 10 mg of zirconium, dissolved as the oxychloride) in hydrochloric acid of varying molarity confirmed the finding[4] that the adsorbability of zirconium on Dowex-1 increases with increasing concentration of the acid. (Earlier, this had been observed[3] also with another anion-exchange resin, Dowex-2, and, since the present work was done, reports of similar findings with Dowex-1 and Amberlite IRA-400 have appeared[5, 7, 9].) Zirconium is strongly adsorbed by Dowex-1 from 10 M and 11 M hydrochloric acid: zirconium could not be detected (by the absorptiometric method of WENGERT[15], using alizarin red S) in the column effluent even after the resin had been washed with a total of 50 ml of 10 M or 11 M hydrochloric acid.

Thorium, on the other hand, appears not to be adsorbed significantly by Dowex-1 from 10—12 M hydrochloric acid*. This is shown by the data of Table 1 (and also by the last 6 entries in Table 3). The amount of wash liquid that was used in the experiments summarized in Table 1,

Table 1. *Recovery of Thorium from Ion-Exchange Column*

Th put into the column mg	Wash liquid	Th recovered from the column mg
8.80 ± 0.01 (in 5 ml 12 M HCl)	12 M HCl (60 ml)	8.79 ± 0.03
8.80 ± 0.01 (in 5 ml 10 M HCl†)	10 M HCl (60 ml)	8.78 ± 0.01

† This 5 ml of 10 M HCl also contained 33 mg of zirconium.

60 ml, is more than enough to wash the thorium from the column; tests in which 1-(o-arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonic acid was used for the detection of thorium[13] showed that after the column had been washed with 45 ml of 10 M or 12 M hydrochloric acid thorium could no longer be detected in the effluent.

The adsorbed zirconium can be removed from the resin, easily and quantitatively, should a determination of this element be required. Experiments confirmed that zirconium is rapidly eluted by means of 4 M

* It has recently been reported[7] that thorium is not adsorbed by Dowex-1 from hydrochloric acid throughout the concentration range 0.1 M to 12 M.

hydrochloric acid[4]. An elution curve is shown in Fig. 1; this was obtained by making tests for zirconium, with alizarin red S[15], on successive 5-ml portions of the eluate. That both the adsorption and subsequent elution of zirconium is quantitative was shown in other experiments in which 5.00 ml of 10 M hydrochloric acid containing 33 mg of zirconium was put into the column, 60 ml of 10 M hydrochloric acid were passed through and discarded, and then 60 ml of 4 M hydrochloric acid. The latter acid was caught in a volumetric flask, and aliquot portions were analyzed absorptiometrically, using alizarin red S; the results were compared with those given under similar conditions by samples of the original zirconium solution. The transmittance of the latter was 62.5% ± 0.5% and that of the solutions containing zirconium that had been adsorbed by the resin and then eluted from it, 62.2% ± 0.4%.

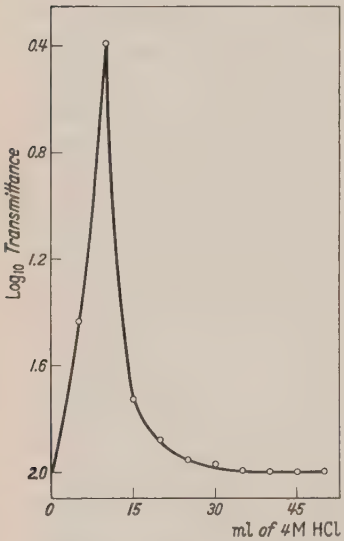

Fig. 1. Elution of Zirconium from Anion-Exchange Resin (Dowex-1) by 4 M Hydrochloric Acid

Procedure

Zirconium present. Accurately weigh about a 5-g sample of the alloy and carefully add to it, in small amounts, 12 M hydrochloric acid until dissolution is complete. (Use in all about 70 ml of acid; heat may be applied after the initial reaction has subsided.) Transfer the solution to a 100-ml volumetric flask with 12 M hydrochloric acid and dilute to the mark with this acid.

Transfer from the flask a 5.00-ml aliquot portion of the solution to the top of the ion-exchange column, after this has been rinsed with 30 ml of 10 M hydrochloric acid. As soon as the aliquot portion has seeped into the resin, pass a total of 60 ml of 10 M hydrochloric acid through the column, and collect the effluent in a 250-ml beaker. Add to it 50 ml of a saturated aqueous solution of m-nitrobenzoic acid and, gradually, 37 ml of 15 M ammonia; then allow the solution to cool to room temperature. Precipitate thorium tetra(m-nitrobenzoate)[2] by adjusting the p_H to 2.15 ± 0.10 using 7.5 M ammonia, the p_H being measured with a p_H meter. Coagulate the precipitate by heating the mixture to near-boiling for about 15 min, and then filter it through Whatman No. 40 paper and wash the precipitate with hot water.

Dissolve the precipitate directly into a 100-ml volumetric flask by means of hot 4 M perchloric acid, and add 5 ml of a 20% aqueous solution of tartaric acid. Adjust the p_H of the solution to the methyl red end point by adding 15 M ammonia from a buret. Add 35 ml of a saturated aqueous solution of potassium hydrogen phthalate, 10 drops of a 1% solution of α-naphthol (in ethanol), and then make the solution up to the mark with water.

Decant a portion of the solution into the polarographic cell which is held in a water bath at 25.0° C ± 0.05° C, deaerate the solution by bubbling it with purified nitrogen for 10 min, and then polarograph it. Take the average height of 5 waves

for the reduction step of m-nitrobenzoic acid and assess the corresponding concentration of thorium by reference to a calibration curve that has been prepared by treating solutions of known thorium content by the procedure given above. (For alloys that contain 6% or less thorium, calibration solutions that contain upto 15 mg of thorium will suffice.)

Zirconium absent. If the alloy is known to be free of zirconium, the ion-exchange procedure is of course unnecessary. In such a case, accurately weigh a 2.5-g sample of the alloy, add about 25 ml of water, and then, in small portions, sufficient 12 M hydrochloric acid (about 25 ml) to cause complete dissolution of the sample. Transfer the solution to a 250-ml volumetric flask with water, add 25 ml of 12 M hydrochloric acid and then dilute to the mark with water. To a 25.00-ml aliquot portion of this solution add 50 ml of a saturated aqueous solution of m-nitrobenzoic acid and adjust the p_H of the solution to 2.15 ± 0.10 using 7.5 M ammonia. From this point the procedure is the same as that just given for an alloy that originally contained zirconium.

Results

These procedures were tested by applying them to synthetic alloy solutions of known thorium content. The proportions of the metals in these solutions corresponded to those in commercial alloys or alloys of a more complex composition. The solutions were prepared from stock solutions of thorium, magnesium, zinc, zirconium, rare-earth and other elements as the chlorides in hydrochloric acid, so that they simulated the solutions obtained by dissolving samples of an alloy in hydrochloric acid, as required by the procedure. The alloy compositions that correspond to the solutions that were analyzedare given in Table 2, and the results of the analyses in Table 3.

Table 2. *Alloy Compositions Corresponding to Solutions Analyzed*

Element	%
Magnesium	77 ± 8
Zinc	6—7
Cerium	0—10
Other Rare Earths	2—12
Zirconium	0—2
Thorium	2—4
Iron	0.2
Aluminium, Copper, Lead, Manganese, each	0.01

The data in the last two columns of Table 3 (p. 264) show very satisfying correlation. Thorium, at least when in magnesium alloys at about the 3% level, can apparently be determined accurately by this method in the presence of zinc at twice the concentration of the thorium and of rare-earth elements at several times its concentration. The anion-exchange procedure, which was used in the experiments that furnished the last 6 entries in Table 3, effectively removes the interference of zirconium, at least for concentrations of this element up to 2% of the alloy. (Other

tests showed no interference from zirconium when it was originally present at almost 4 times the concentration of thorium.)

The precision figures in the last column of Table 3 refer to the overall spread in the wave-height measurements of the 5 polarograms recorded

Table 3. *Analyses of Synthetic Alloy Solutions*
("%", in this Table, means per cent of total metal constituents of the solution. The rare-earth elements were provided by a sample of mischmetal; this was 45% cerium)

Rare Earths present, %	Zirconium present, %	Thorium present, %	Thorium found, %
4.0	—	3.76	3.77 ± 0.03
4.1	—	2.29	2.27 ± 0.03
7.8	—	3.39	3.39 ± 0.01
7.8	—	3.62	3.63 ± 0.03
7.9	—	2.20	2.21 ± 0.03
15.8	—	3.30	3.31 ± 0.03
21.9	—	3.06	3.06 ± 0.01
21.9	—	3.06	3.04 ± 0.03
7.7	1.0	3.35	3.35 ± 0.02
7.7	1.0	3.35	3.33 ± 0.01
7.7	2.0	3.32	3.32 ± 0.02
7.7	2.0	3.32	3.30 ± 0.01
14.2	1.9	3.08	3.07 ± 0.02
14.2	1.9	3.08	3.06 ± 0.02

for each solution. This reproducibility in the recording and measuring of diffusion currents is unusually good; it is a consequence of the excellent polarographic wave that m-nitrobenzoic acid gives in a solution buffered at p_H 4.0 with potassium hydrogen phthalate[2]. The agreement between duplicate determinations is also very satisfactory, as shown by the results for the 4 pairs of solutions that account for the last 8 entries in Table 3.

Summary

An indirect polarographic method for the determination of thorium in magnesium alloys that contain zirconium, zinc, and rare-earth elements is described. The method depends on the precipitation of thorium as the tetra (m-nitrobenzoate) and the polarographic determination of the m-nitrobenzoic acid that is equivalent to the amount of thorium that was so precipitated. The only interference, that of zirconium, is forestalled by the prior removal of the zirconium on an anion-exchange resin. The zirconium can easily be eluted quantitatively from the resin, for subsequent determination.

The method avoids tedious separational procedures, and yields accurate and precise values for thorium in the alloys for which it was devised. It is also applicable to simpler substances.

The authors gratefully acknowledge the grant from the Defence Research Board of Canada that made possible this investigation (Project D44-75-10-04).

References

[1] BROWN, W. E., and W. RIEMAN: J. Amer. chem. Soc. **74**, 1278 (1952). — [2] GRAHAM, R. P., and G. B. LARRABEE: Analyst (in press). — [3] HUFFMAN, E. H., G. M. IDDINGS and R. C. LILLY: J. Amer. chem. Soc. **73**, 4474 (1951). — [4] HYDE, E. K., and G. D. O'KELLEY: Physic. Rev. **82**, 944 (1951). — [5] KAHN, S., and D. E. HAWKINSON: J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 155 (1956). — [6] KAMM, O., and J. B. SEGUR: Organic Syntheses, Collective Volume I., 2nd Edition, page 391, John Wiley and Sons, Inc., New York (1941). — [7] KRAUS, K. A., G. E. MOORE and F. NELSON: J. Amer. chem. Soc. **78**, 2692 (1956). — [8] LINGANE, J. J., and H. A. LAITINEN: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 504 (1939). — [9] MADDOCK, A. G., and W. PUGH: J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 114 (1956). — [10] MAYER, A., and G. BRADSHAW: Analyst **77**, 154 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 238 (1953). — [11] OSBORN, G. H.: Analyst **73**, 381 (1948); cf. Z. analyt. Chem. **133**, 248 (1951). — [12] SAUERWALD, F.: Z. Metallkunde **45**, 257 (1954). — [13] THOMASON, P. F., M. A. PERRY and W. M. BYERLY: Analyt. Chemistry **21**, 1239 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 124 (1951). — [14] VENKATARAMANIAH, M., and BH. S. V. RAGHAVA RAO: Z. analyt. Chem. **133**, 248 (1951). — [15] WENGERT, G. B.: Analyt. Chemistry **24**, 1449 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 67 (1954). — [16] WENGERT, G. B., R. C. WALKER, M. F. LOUCKS and V. A. STENGER: Analyt. Chemistry **24**, 1636 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 67 (1954).

R. P. GRAHAM, Chairman of the Department of Chemistry, Hamilton College, McMaster University, Hamilton, Ontario (Canada)

Jadavpur University, Calcutta-32, India

Bismuthiol as an Analytical Reagent

Part IX*

Determination of Lead and Silver Volumetrically

By

ANIL KUMAR MAJUMDAR and BHU RATNA SINGH

(Eingegangen am 15. Januar 1957)

Bismuthiol II has been found to be an excellent reagent for the estimation of some of the sulphide group members specially lead, silver and thallium[1,2,3]. Highly stable character of the Bismuthiol II complexes helped in the gravimetric estimation and separation of lead from a large number of ions and that of silver and thallium from practically all ions.

The lead complex is stable in acids and in acetate, citrate and tartrate buffers. Thus by the control of p_H or acidity and by the use of complexing agents as cyanide, citrate or tartrate it has been found possible to determine lead in presence of Cu, Pd, Be, Mg, Zn, Mn, Co, Ni, Fe^{2+}, Cr, Al, Ce^{3+}, Ti, Zr, Th, UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Ce^{4+}, Bi^{3+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, rare earths, alkalis, alkaline earths, Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, WO_4^{2-} and MoO_4^{2-}.

* Part VIII see Z. analyt. Chem. **156**, 103 (1957).

The silver complex is stable in heat and light, in high acidity and in high alkalinity and in presence of all the known complexing agents including cyanide, when not in excess, and EDTA. The silver can be estimated in presence of almost all the interfering ions excepting mercury and platinum (IV).

The thallous complex, like that of silver, is highly stable in fairly strong acid and alkaline solutions and in presence of all the complexing agents. The thallium complex is far more stable than the silver complex, which is again more stable than the lead complex and in presence of a mixture of cyanide and tartrate and at a p_H between 7 and 9, Bismuthiol II can be regarded as a selective reagent for the estimation of thallium in presence of all the ions.

Due to the instability of the lead complex at a p_H higher than 6.5 and that of the silver complex in an excess of cyanide, the volumetric determination of lead and silver is feasible with standard solutions of EDTA and potassium cyanide respectively.

In the case of lead, the complex is dissolved in an excess of EDTA (disodium salt) at a p_H of about 10 and the excess is back titrated with a standard solution of either magnesium sulphate or lead nitrate with eriochrome black T as indicator. The silver complex, however, is dissolved in an excess of standard cyanide solution, the excess of which is titrated against standard silver nitrate solution with potassium iodide as indicator.

The methods, as stated above, for the indirect determinations of lead and silver have been found to be quite effective to give good results.

Attempts for the volumetric determination by direct oxidation with excess iodine of the mercapto group of the Bismuthiol II complexes to disulphide stage failed, as the course of the reaction could not be arrested at the disulphide stage but proceeded to sulphonic stage or even further. Other oxidising agents tried were alkaline permanganate, acid iodate (Andrew's method), iodate-iodide mixture and alkaline iodate. The results obtained were always found to vary as the complex oxidation reaction was quite dependent on the amount of oxidant, time, temperature and other factors.

Experimental

Reagents and standard solution

A 0.4% alcoholic solution of eriochrome black T and a 5% solution of potassium iodide were used as indicators. A buffer of p_H value approximately 10 was prepared by diluting to 100 ml a mixture of 6.75 g of ammonium chloride and 57 ml of ammonia (sp. gr. 0.888).

A solution of lead was prepared from A.R. B.D.H. sample of lead nitrate and its strength was determined by precipitation as sulphate and also as Bismuthiol II complex[1].

Solutions of magnesium (approximately 0.02 M) and silver (0.025 M) were prepared from pro-analysi magnesium sulphate and silver nitrate respectively and

the strength of the latter was determined by titration against a standard sodium chloride solution.

A standard solution of EDTA (di-sodium salt of ethylene diamine tetraacetic acid dihydrate) of strength 0.02 M was prepared by dissolving 3.72 g of the salt in 500 ml of water and was titrated against the magnesium solution at a p_H of about 10 using eriochrome black T as indicator.

A cyanide solution (approximately 0.05 M) from a pro-analysi sample of potassium cyanide was standardised against the standard silver nitrate solution using 1 ml of 5% KI as indicator.

Determination of lead

Procedure. Lead was precipitated as the Bismuthiol II complex according to the procedure of Majumdar and Singh[1]. The precipitate, after filtration and washing, was transferred to a beaker by a jet of warm water and treated with an excess of EDTA solution, to dissolve the precipitate, followed by 10 ml of the buffer mixture. The solution, after dilution to 100 ml, was titrated with magnesium solution with 8—10 drops of eriochrome black T as indicator till the colour changed from blue to pink.

The excess of EDTA could also be titrated against lead nitrate solution under identical experimental conditions. The results are given in Table 1.

Table 1

a) Titrating the excess of EDTA against Mg solution

1 EDTA = 1 Pb

1 ml 0.02 M EDTA solution = 4.14 mg Pb

1 ml 0.02 M EDTA solution = 0.99 ml Mg solution

Lead taken mg	0.02 M EDTA soln. added ml	Mg soln. consumed in back titration ml	0.02 M EDTA soln. consumed by Pb ml	Lead found mg
5.0	10	8.7	1.2	4.97
12.5	20	16.8	3.0	12.42
25.0	20	13.9	6.0	24.84
37.5	30	20.7	9.1	37.67
50.0	40	27.7	12.0	49.68

b) Titrating the excess of EDTA against Pb solution

1 ml 0.02 M EDTA solution = 1.65 ml lead solution

Lead taken mg	0.02 M EDTA soln. added ml	Pb soln. consumed in back titration ml	0.02 M EDTA soln. consumed by Pb ml	Lead found mg
5.0	10	14.45	1.24	5.12
12.5	10	11.50	3.03	12.54
25.0	20	22.90	6.10	25.25
37.5	30	34.60	9.03	37.38
50.0	40	45.95	12.15	50.30

Determination of silver

An aliquot volume of silver nitrate solution was precipitated as its Bismuthiol II complex according to the procedure given in a previous paper[2]. The precipitate was filtered, washed and then transferred to a beaker. 2 ml of ammonia (sp. gr. 0.888)

and an excess of the cyanide solution, sufficient to dissolve the precipitate, were added and from the clear solution the excess of the cyanide was determined against the standard silver nitrate solution with potassium iodide as the indicator. Blank titrations, under the same conditions, were always carried out to check the strength of the cyanide solution. The results are given in Table 2.

Table 2

1 Ag = 2 KCN;
1 ml 0.0475 M KCN solution = 2.563 mg Ag
1 ml of cyanide solution = 0.95 ml of 0.025 M silver nitrate solution

Silver taken mg	Vol. of cyanide soln. added ml	$AgNO_3$ soln. consumed in back titration ml	Consumption of cyanide soln. by silver ml	Silver found mg
5.39	10	7.5	2.1	5.38
10.8	10	5.45	4.26	10.92
16.18	20	13.0	6.3	16.15
21.6	25	15.6	8.6	22.04
27.0	30	18.3	10.7	27.42
54.0	40	17.6	21.5	55.10

Summary

Lead can be determined from its Bismuthiol II complex volumetrically by dissolving it in an excess of EDTA at a p_H of about 10 and titrating the excess of the EDTA against a magnesium or lead solution. In the same way silver can be determined by dissolving the complex in an excess of cyanide and back titrating the excess against a standard silver nitrate with iodide as the indicator. The results of the former are fairly accurate while those due to latter are highly satisfactory with silver less than 20 mg. With higher amounts of silver, however, the results are within +2%.

References

[1] Majumdar, A. K., and B. R. Singh: Z. analyt. Chem. **154**, 413 (1957). – [2] Majumdar, A. K., and B. R. Singh: Z. analyt. Chem. **155**, 81 (1957). — [3] Majumdar, A. K., and B. R. Singh: Z. analyt. Chem. **155**, 86 (1957).

A. K. Majumdar, Professor of Inorganic Chemistry, Jadavpur University, Jadavpur, Calcutta-32 (India)

Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras, India

Study of Acid and Reductant Functions of Hydrazine Sulphate by Iodate-Iodide Mixture

By
G. S. Deshmukh and M. G. Bapat

(Eingegangen am 28. Januar 1957)

Introduction

Rimini[6], the first to study the action of iodate on hydrazine developed a method for the determination of hydrazine sulphate wherein the iodine evolved at high temperature was expelled, and the excess iodate was determined iodometrically. While Hale and Redfield[4] confirmed the accuracy of this method Bray and Cuy[1] found that the oxidation is complete in cold within short time if carried out in presence of 1—2N sulfuric acid. The essential reaction in either case was:

$$5N_2H_6^{++} + 4\ IO_3^- = 5N_2 + 6H^+ + 12H_2O + 2\ I_2. \qquad (1)$$

It seemed that the introduction of iodide into a mixture of hydrazine sulphate and excess iodate would serve many purposes. It would dissolve the liberated iodine, thus furnishing an additional oxidant. The liberated H^+ ions would also furnish equivalent iodine by the reaction,

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6H^+ = 3H_2O + 3\ I_2, \qquad (2)$$

with the result that the secondary oxidation of hydrazine by iodine would occur at a higher p_H, a favourable condition for its speed. Again the oxidation of hydrazine by iodine, according to,

$$N_2H_4 + 2\ I_2 = 4HI + N_2 \qquad (3)$$

would furnish H^+ equivalent to the iodine consumed, and facilitate the chain reaction. The net result of these reactions, would be the oxidation of the reductant function in hydrazine sulphate, and final liberation of an amount of iodine, calculated from the combination of (1) and (2), viz.

$$5N_2H_6^{++} + 5\ IO_3^- + 5\ I^- = 5N_2 + 15H_2O + 5\ I_2. \qquad (4)$$

Preliminary experiments showed that this expectation was nearly true. Test experiments showed that the liberated iodine, determined by thiosulphate was about 0.5—2% of the required amount. A study of different factors affecting the course of this chain reaction was therefore undertaken. The above considerations gave rise to different corollaries whereby the interrelations of the acid and reductant functions of hydrazine sulphate were established. These form the basis of the present communication.

Experimental

Hydrazine sulphate purified by recrystallisation from water and dried at 140° C, was used to prepare 0.1M solution (3.253 g/250 ml). Its strength was checked by iodine monochloride titration with potassium iodate[5]. Alternatively bromometric titration was carried out with standard potassium bromate using the amperometric 'Dead Stop End Point'. An aliquot of this solution was transferred to an iodine flask, to which 1—2 g of potassium iodide were added, followed by a known excess of 0.1M potassium iodate solution calculated from equation (4). The reaction mixture was allowed to stand for different intervals with intermettant release of the stopper to allow the escape of nitrogen. Then, the liberated iodine was determined by 0.1M thiosulphate solution, standardized against 0.1M iodate solution, using

Table 1

A. Reaction of Iodate Iodide with Hydrazine Sulphate

(a) Effect of excess iodate

ml 0.1M hydrazine sulphate	g mol. pot. iodate	Time of keeping min	ml 0.1N thio	Diff. %
10	0.002	5	19.7	— 1.5
10	0.004	5	19.85	— 0.7
10	0.004	10	19.95	— 0.25
10	0.006	10	20.00	± 0

(b) Effect of dilution

ml 0.1M hydrazine sulphate	g mol. iodate	Total volume ml	Time of keeping min	ml 0.1N thio	Diff. %
10	0.005	100	10	19.8	— 1
10	0.005	200	10	19.5	— 2.5

B. Determination of Iodine by Hydrazine Sulphate

Effect of buffer concentration

ml 0.1N iodine	ml buffer	ml 0.1N (0.025M) hydrazine sulphate	Diff. %
10	20	10.4	+ 4 (slow)
10	40	10.05	+ 0.5
10	70	10.00	± 0
10	90	9.95	— 0.5
25	70	25.05	+ 0.2
25	60	25.10	+ 0.4

C. Determination of Acid Content of Hydrazine Sulphate by Hydrazine Sulphate

ml 0.025M hydrazine sulphate	g mol. iodate	ml buffer	ml hydrazine sulphate	Diff. %
25	0.005	50	12.45	— 0.4
30	0.007	70	14.95	— 0.3

either starch or the 'Dead Stop End Point'. The solution was next acidified by 1N hydrochloric acid and the excess iodate was determined. Alternatively, the reaction mixture after decomposition of hydrazine, was adjusted to p_H 8—10 by borax-boric acid buffer (8% borax and 4% boric acid) and the titration was finished with 0.1N arsenious oxide prepared according to HAENISCH[3]. Results of these experiments are returned in Table 1.

Equation (1) would take the form

$$5N_2H_5^+ + 4\ IO_3^- = 5N_2 + H^+ + 12H_2O + 2\ I_2 \qquad (5)$$

if the half neutralised hydrazine sulphate was used instead. Subsequently by liberation of one iodine atom from H^+, the net iodine liberated would be 5 atoms according to:

$$5N_2H_5^+ + 4\text{-}1/6\ IO_3 + 5/6\ I^- = 5\ I + 5N_2 + 25/2\ H_2O. \qquad (6)$$

The hydrazine sulphate solution was therefore titrated with 0.1N NaOH-solution using methyl red (the neutralisation stops at the hydrazonium $N_2H_5^+$ stage), by comparison to a standard blank at p_H 5. Iodate-iodide mixture did not instantaneously react with this solution but once the chain reaction started, it was complete within a short time. The liberated iodine was determined as in the earlier reaction.

After the expulsion of iodine in the RIMINI reaction (1), $6H^+$ are furnished per 5 molecules of hydrazine sulphate. This was verified by adding iodide to the reaction mixture after the RIMINI procedure. Thus

$$5N_2H_6^{++} \cong 3\ I_2. \qquad (7)$$

As reaction (1) takes the form of equation (5), only one H^+ would be furnished by the RIMINI procedure with half neutralised hydrazine sulphate. For this larger amount of hydrazine sulphate was accurately weighed out, neutralised by 0.2N NaOH solution, treated with excess of solid potassium iodate, and after expulsion of iodine, treated with iodide. The net iodine liberated in this way is:

$$5N_2H_5 \cong I. \qquad (8)$$

Test experiments showed that iodine can be accurately determined by direct titration with hydrazine sulphate, if the p_H of the medium is well in the alkali range. Such a buffer, which does not cause the hypo-iodite formation, either, was suggested by CHAPIN which contains 8% borax and 4% boric acid. As with arsenious oxide, free H^+ are liberated by the oxidation of hydrazine sulphate, in addition to the acid part of the salt, the amount of buffer was therefore comparatively large. It was found that with 40 ml of this buffer up to 10 ml of 0.1N iodine could be rapidly titrated. The 'Dead Stop End Point[2]' was adopted, wherein the indicator current decreases to zero. The oxidation occurs according to equation (3). This indicated that the acid and reductant functions of hydrazine sulphate would be demonstrated by using hydrazine sulphate

as a titrant, using reaction (4) and as a titrating solution, by reaction (3). Precision experiments confirmed this expectation. Only drawback in the use of hydrazine for buffered titration of iodine is that starch cannot be used, as it does not show sharp color change, as indicated by Kolthoff. The titre value in the above procedure was half that of the hydrazine sulphate taken. This is clear from the consideration that reaction (4) furnishes 2 atoms of iodine per molecule of hydrazine sulphate, while it reacts with 4 atoms of iodine according to (3). This interesting procedure may be termed as 'Iodometric determination of hydrazine sulphate by hydrazine sulphate'.

These considerations, justified by experimental verifications, bring about the influence of operative conditions of the reaction or equivalent weight of hydrazine sulphate. By reaction (4) it is 1/2 the molecular weight, by (5) equal to the molecular weight, and while by iodometric (iodate + iodide) procedure for reaction mixture after reaction (1) it is 6/5 the molecular weight, it is 5 times the molecular weight by relation (8). In the last instance, it shows 1/2 molecular weight as reaction weight towards iodate-iodide, and 1/4 of it towards the liberated iodine as a reductant.

Summary

Hydrazine sulphate was found to liberate two atoms of iodine per molecule, when treated with an excess of iodate and iodide, and this was determined by thiosulphate or arsenious oxide in borax-boric acid buffer. The study of the action of iodate-iodide mixture on hydrazine sulphate at different stages of neutralisation and decomposition was carried out and iodometric relationships were verified. An interesting titration involving hydrazine sulphate both as a titrant and the titrating solution following its different reactions towards iodate-iodide mixture and iodine, is described. Hydrazine sulphate is found to be a satisfactory standard for the titration of iodine in presence of an alkaline buffer.

Sincere thanks of the authors are due to Dr. S. S. Joshi, D. Sc. (London), for kind interest in the work.

References

[1] Bray, W. C., and E. J. Cuy: J. Amer. chem. Soc. **46**, 858 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **65**, 471 (1924/25). — [2] Foulk, C. W., and A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926). — [3] Haenisch and Pierce: Quantitative Analysis, p. 245, John Wiley & Sons, N.Y. (1948). — [4] Hale, C. F., and H. W. Redfield: J. Amer. chem. Soc. **33**, 1353 (1910); cf. Z. analyt. Chem. **64**, 391 (1924). — [5] Kolthoff, I. M.: J. Amer. chem. Soc. **46**, 2009 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **66**, 469 (1925). — [6] Rimini, E.: Gazz. chim. ital. **29**, I, 265 (1899); cf. Z. analyt. Chem. **40**, 420 (1901).

M. G. Bapat, M. Sc., 48, Dr. Radhakrishnan Hostel, Banaras Hindu University, Banaras-5 (India)

Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras, India

Oxidation of Selenite by Alkaline Ferricyanide Using Osmium Tetroxide as a Catalyst

By

G. S. Deshmukh and M. G. Bapat

(Eingegangen am 28. Januar 1957)

Introduction

In another communication[3] from these laboratories the authors observed a remarkable catalytic action of osmium tetroxide on the oxidation of thiosulphate by alkaline ferricyanide, as a result of studies in the redox reactions of osmium in alkaline medium. It was during that work found that osmium tetroxide likewise oxidises selenite in alkali medium. Although the oxidation of selenite by alkaline ferricyanide is but too slow to be of any practical application, introduction of small amount of octavalent osmium was found to catalyse this reaction. The only available method of determining selenite by oxidation to selenate is by excess permanganate in either acid[6] or alkali[5] medium. These procedures are either too indirect or subject to restricted operative conditions. In the oxidation of thiosulphate[3] it was seen that alkaline ferricyanide procedures offer alternative procedures such as the determination of excess oxidant, or that of the ferrocyanide formed. Furthermore for direct titrations potentiometric, amperometric and colorimetric end points were available. The above reaction was therefore studied from these considerations for the determination of selenite. Furthermore, and *vice versa* ferricyanide could be reduced by excess selenite, and the ferrocyanide formed could be determined in acid medium by ceric sulphate, which does not react with excess selenious acid. This suggested the use of potassium ferricyanide as an alternative check standard for ceric sulphate.

Experimental

0.1M Selenite solution was prepared from B. D. H. sample of selenious acid, recrystallised from alcohol. Its strength was determined iodometrically or by weighing the metallic selenium, by reduction with excess ascorbic acid in HCl medium[2]. Potassium ferricyanide was E. Merck sample recrystallised from water and dried at 60° C. Iodometric determination revealed it to be 99.9% pure. 0.1N arsenious oxide and ceric sulphate solutions were prepared and standardized as usual. The catalyst solution contained 1 g of osmium tetroxide per 400 ml 0.1N sulfuric acid. 25% KOH solution was used to maintain the necessary alkali concentration. Aliquot of selenious acid solution was transferred to an Erlenmeyer flask, to which the calculated volume of alkali was added, with further addition of

accurately weighed excess of potassium ferricyanide, and finally 1—2 drops of catalyst. The reaction mixture was kept for some time (cf. Table 1) after which it was made upto a known volume. Separate portions were treated for excess ferricyanide and ferrocyanide formed. For the former, titration with 0.1N arsenious oxide was followed at an overall 10—15% alkalinity, using potentiometric or amperometric Dead Stop End Point[4]. In the latter the indicator current falls to zero at the equivalence point. A potential of 0.1 volt was applied across the electrodes. For the titration of ferrocyanide with ceric sulphate at 1—2N HCl concentration, either ferrous o-phenanthroline indicator or 'Dead Stop End Point' was used. The current increases to a maximum then falls to minimum and increases very little after the equivalence point. Blanks were performed to determine the alkaline decomposition of ferricyanide.

The rapid oxidation of selenite at 6—10% alkali concentration suggested the possibility of a direct titration. Precision experiments showed that this was possible in either direction, using amperometric detection. The indicator current increases to a maximum (as in titration with arsenite) with decrease to zero, when selenite is added to alkaline ferricyanide. In the reverse titration the indicator current which is throughout the titration at zero value increases with excess ferricyanide. Colorimetric determination was found to be possible using Hilger Spekker Photoelectric Absorptiometer, and blue filter with a range 450—480 mμ, the details of which appear elsewhere[1].

The reactions involved are:

$$SeO_3^{--} + 2Fe(CN)_6^{3-} + 2OH^- = SeO_4^{--} + 2Fe(CN)_6^{4-} + H_2O \quad (1)$$

$$2Fe(CN)_6^{3-} + AsO_2^- + 4OH^- = 2Fe(CN)_6^{4-} + AsO_4^{3-} + 2H_2O \quad (2)$$

$$Fe(CN)_6^{4-} + Ce^{4+} = Fe(CN)_6^{3-} + Ce^{3+} \quad (3)$$

Thus one gram molecule of selenite is equivalent to 2 g equivalents of ferricyanide consumed (arsenious oxide) or ferrocyanide (ceric sulphate).

Or 1 ml 0.1M selenious acid = 2 ml 0.1N arsenious oxide or ceric sulphate.

Table 1 summarizes the results of typical experiments, together with the influence of different factors on the quantitative oxidation of selenite.

The reaction was found to be exothermic to an extent of 40 Kcal. per g mol. of selenite oxidised.

The fact that selenious acid is not oxidised by ceric sulphate, was utilised in developing a cerimetric determination of ferricyanide following this reaction. A known weight of potassium ferricyanide was reduced by excess selenious acid, and the resulting ferrocyanide was titrated, after acidification with hydrochloric acid, with ceric sulphate by the methods indicated above. Selenic acid does not oxidise ferrocyanide, even at 2—3N HCl concentration. This serves as a check for the strength of ceric sulphate, in terms of ferricyanide used in the main reaction.

Table 1. *Determination of Selenite by Alkaline Ferricyanide*

(a) Effect of alkali concentration

ml of 0.1M selenious acid	g mol. of ferricyanide added	Overall alkali %	Time of reaction min	ml of 0.1M selenious acid found	Remarks
5	0.002	5	5	4.75	— 5%
5	0.002	7	5	4.9	— 2%
5	0.002	7	10	5.05	+ 1%
5	0.003	7	10	5.10	+ 2%

Blank: 0.002 g mol. of $K_3Fe(CN)_6$ on keeping under identical conditions consume 0.05 ml of 0.1N ceric sulphate

(b) Effect of excess ferricyanide

5	0.002	6	10	4.9	— 2%
5	0.005	6	10	5.1	+ 2%
5	0.006	6	10	5.15	+ 3%
5	0.006	4	10	5.00	± 0

(c) Direct titration of ferricyanide with selenite

ml 0.1M ferricyanide	Overall alkali %	Time of titration min	ml of 0.1M selenious acid found	Diff. %
20	5	25	10.3	+ 3
20	10	10	10.0	± 0
25	10	15	12.6	+ 0.8

(d) Cerimetric determination of ferricyanide

ml 0 1M ferricyanide	Overall alkali %	ml 0.1N ceric sulphate	Diff. %
25	5	24.95	— 0.25
20	7	20.05	+ 0.25
30	10	29.80	— 0.66

Summary

Oxidation of selenite to selenate by alkaline ferricyanide catalysed by osmium tetroxide was followed by direct and indirect procedures. Either the ferrocyanide was titrated with selenite solution at 8—10% overall alkalinity or *vice versa* using amperometric or potentiometric end point. In the indirect procedure the excess ferricyanide was determined by amperometric titration with arsenious oxide at 10—15% alkalinity, and the ferrocyanide with ceric sulphate using o-phenanthroline or amperometric indicator. A cerimetric determination of ferricyanide based on this reaction is described.

Sincere thanks of the authors are due to Dr. S. S. Joshi, D. Sc. (London), for kind interest in the work.

References

[1] Bapat, M. G., and S. V. Tatwawadi: Naturwissenschaften, in press. — [2] Deshmukh, G. S., and M. G. Bapat: Chem. Ber. **88**, 1121 (1955). — [3] Deshmukh, G. S., and M. G. Bapat: Z. analyt. Chem., **156**, 105 (1957). — [4] Foulk, C. W., and A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926). — [5] Issa, I. M., and R. M. Issa: Chemist-Analyst **45**, 16 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 214 (1956). — [6] Vogel, A. I.: A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 362, Longmans Green & Co., London (1946).

M. G. Bapat, M. Sc., 48, Dr. Radhakrishnan Hostel, Banaras Hindu University, Banaras-5 (India)

Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras, India

Determination of Thiourea and its Methyl Derivatives by Hypoiodite Oxidation, and Iodine Monochloride End Point; Iodine Bromide End Point in the Titration of Thiourea with Iodate

By

G. S. Deshmukh and M. G. Bapat

(Eingegangen am 28. Januar 1957)

Introduction

Of the methods for the determination of thiourea, the best known are those involving precipitation and complex formation with silver nitrate[3] and mercury nitrate[13], using thiocyanate, and various oxidometric procedures such as the iodometric method[12], its modification using bromate-bromide mixture and iodide[9], and oxidation by excess dichromate[3], ceric sulphate[3] and hypoiodite[3]. Recently Gutierrez[5] described a method involving the combination of the precipitation of mercury sulphide and the oxidation of the sulphide by bromate. Sahasrabudhey and Singh[10] extended the mercury nitrate and iodometric methods to methyl thioureas. While most of these methods are indirect almost all of them are restricted in their scope by such diverse factors as thiourea concentration, dilution, acidity etc. Lang[8] showed that some oxidations by alkali hypoiodite can be followed by subsequent iodate titration using iodine monochloride or cyanide end point, if a mixture of (ICl + NaOH) is used in place of the conventional alkaline iodine solution. Hydrogen peroxide[8] and formaldehyde[7] were determined in this manner. The success of the hypoiodite oxidation of thiourea, with the oxidation of the sulphur to sulphate, suggested the possibility of the application of this principle to the determination of thiourea. Prelimi-

nary experiments indicated that methyl thioureas also are likewise oxidised by alkaline iodine. Furthermore the scope of such a procedure is increased by the use of either iodate, permanganate or ceric sulphate for the final titration. Test experiments revealed that thiourea cannot be quantitatively oxidised by iodate using ANDREWS[1] iodine monochloride end point. For, the reaction apparently attains equilibrium probably due to high acidity. The application of iodine bromide end point, at low acidity and high bromide concentration was found to give accurate results. A detailed study of the operative conditions for these procedures therefore was undertaken.

Experimental

0.1 to 0.3% thiourea solutions were prepared from E. Merck's sample, the purity of which was checked by sulphur estimation using MESSENGER's alkaline permanganate oxidation method. Methyl thioureas were synthesized by standard procedures, viz. mono- and tri-methyl derivatives by HOFMANN's[6] method, dimethyl by that due to WALLACH[11] and the tetramethyl thiourea by the method of BLOOMFIELD[2]. They were further purified by recrystallisation from water. Their purity was ascertained by their melting points, and sulphur content. 0.5 M iodine monochloride solution was prepared from the calculated amounts of potassium iodate, and iodide, in a final 5—6 N HCl concentration. 0,025 M potassium iodate solution, was prepared from E. Merck's (p.a.) sample. 0.1 N permanganate and ceric sulphate solutions were prepared and standardized as usual.

10—15 ml of thiourea or methyl thiourea solution were taken in an iodine flask, to which 5—10 ml of iodine monochloride solution was added. An amount of 20% KOH solution was added, which maintained an overall 1—2% of excess alkali. The reaction mixture was allowed to stand for 5—15 minutes, after which such volume of well cooled 12 M hydrochloric acid was added, that the resulting solution was 6—7 N in acidity. 5 ml of CCl_4 were then introduced and the titration with iodate, permanganate, or ceric sulphate was finished indicated by the disappearance of iodine color from the organic layer. Alternatively, the amperometric 'Dead Stop End Point'[4] was adopted. 0.1 Volt was the potential impressed across the two electrodes. The current increased to a maximum and then decreased to a minimum with a small rise after the equivalence point.

The calculations were based on the following considerations:

$$ICl + 2KOH \rightarrow KOI + KCl + H_2O$$

$$\begin{matrix} NH_2 \\ \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C = S + 4KOI + H_2O \rightarrow \begin{matrix} NH_2 \\ \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C = O + 4KI + H_2SO_4$$

$$2KI + KIO_3 + 6HCl \rightarrow 3KCl + 3ICl + 3H_2O$$

or

$$(NH_2)_2CS + 2KIO_3 + 4HCl \rightarrow$$
$$(NH_2)_2\,CO + 2ICl + 2KCl + H_2SO_4 + H_2O$$
$$1(NH_2)_2CS \cong 2\,KIO_3$$

Hence 1 ml 0.1 M thiourea $\cong$ 8 ml of 0,025 M iodate. Similar molar ratios hold good for mono, di, tri, and tetramethyl thiourea.

Study of Factors Determining Quantitative Oxidation of Thioureas:

1. Thiourea Concentration. — Alkali hypoiodite being a powerful oxidant used in excess, complete oxidation was observed even upto

20 ml of 0.025 M solutions. Higher concentrations were not attempted due to complications in handling subsequent large volumes. Using the dead stop end point as small as 1 ml of 0.0025 M thiourea solutions could be determined with a precision of 1%, using 0.0025 M iodate.

2. Excess Oxidant. — As is well known, the hypoiodite reagent tends to disproportionate into iodate and iodide. The efficiency of hypoiodite was increased by utilising the oxidising capacity of iodine monochloride in acid medium prior to oxidation by hypoiodite. This curtailed appreciably the time of reaction and avoided the danger of incomplete oxidation as was frequently found when the order of mixing was thiourea alkali and iodine monochloride or *vice versa* with this order. 1—2 ml excess iodine monochloride was generally sufficient. In contrast to the observations of Cuthill and Atkins[3], in no case excess oxidant was consumed than required for the oxidation of thiourea to urea and sulphate. This rules out the possibility of the oxidation of urea by hypoiodite.

3. Alkali Concentration. — The oxidising action of hypoiodite was found to increase with alkali concentration only upto a certain extent, above which the disproportionation into iodate and iodide was rapid. The optimum alkali concentration was on overall 1—2%.

A set of typical results appears in Table 1.

The oxidation of thiourea by iodate in presence of HCl was found to proceed beyond the formamidine disulphide stage, obtained by direct iodine reaction, but premature end points resulted, with subsequent reappearance of iodine. This was due to high acidity, at which intermediate oxidation products of thiourea react slowly with iodate, and the added iodate oxidises preferentially the liberated iodine. A high concentration of bromide (20%) increases the oxidation power of iodate (due to stability of I^+ in presence of Br^-), even at as low as 0.5 N acidity. Preliminary experiments showed that even so, the controlling factor was the rate of titration. Initially the oxidation is rapid, presumably up to the formamidine disulphide stage. Thereafter the addition of iodate was to be followed almost dropwise with constant stirring, practically up to the stage, where all thiourea is converted into sulphate and the liberated iodine begins to go over into I^+. These changes could well be followed using cells or amperometric indicator. In contrast to iodine monochloride end point, the indicator current increases rapidly after the equivalence point, due to liberation of free bromine. Consequently this added to the sensitivity of the amperometric end point.

A logical application of the spectrophotometric end point was sought for, using Hilger Spekker photoelectric absorptiometer. At low concentrations, the reaction mixture is from pale yellow to deep yellow throughout the reaction and hence the blue filter with an absorption range 450—480 was used. The optical density increases approxi. from the stage

Table 1

A. Peroxidation of Thiourea and its Methyl Derivatives by (ICl+KOH)

(a) Effect of excess oxidant

ml 0.01 M thiourea or methyl thiourea solution	ml 0.5 M ICl soln.	Overall alkali %	ml 0.025 M pot. iodate soln.	Diff. %
10	2	1	7.5	— 6.0
10	4	1	7.9	— 1.2
10	5	2	8.0	—

(b) Effect of alkali concentration

10	5	1	7.95	— 0.7
10	5	4	7.95	— 0.7
10	5	5	7.90	— 1.2

(c) Effect of thiourea concentration

10	5	2	8.0	—
15	7	2	11.9	— 0.9
20	10	2	15.8	— 1.3

B. Iodine Bromide End Point for Thiourea

(a) Effect of acidity

ml 0.01 M thiourea solution	Overall acidity (HCl) N	% KBr	Total volume	ml 0.025 M iodate soln.	Diff. %
10	0.5	15	100	7.95	— 0.7
10	1.0	15	100	7.90	— 1.1
10	1.5	15	100	7.80	— 2.3

(b) Effect of bromide concentration

10	0.5—1.0	5	100	7.8	— 2.4
10	0.5—1.0	10	100	7.85	— 2.0
10	0.5—1.0	20	100	8.00	—

(c) Effect of thiourea concentration

10	0.5	15	100	7.95	— 0.7
20	0.5	15	100	15.8	— 1.2
30	0.5	25	100	23.8	— 0.8
40	0.5	25	200	31.8	— 0.6

of formamidine disulphide formation to a maximum and then decreases to a minimum, yet higher value than the original, and increases again after the equivalence point, due to free bromine. As small as 0.2 mg amount of thiourea could be determined with a precision of 1%, using the extrapolation technique. The only drawback of the method is that apparently smaller concentrations of thiourea should be employed, because the blue

filter is less sensitive to the orange color of iodine at higher concentrations, and also that the changes in optical density are not well marked.

A higher limit naturally restricts the permissible concentration of thiourea to be determined by amperometric or visual end point. This arises from two considerations, one that above a certain $I^+ : Br^-$ ratio, the compound IBr partially dissociates into iodine and bromine, and secondly because of the relatively slow rate of oxidation between the formamidine disulphide and sulphate stage. The upper limit that was experimentally found to be convenient was thiourea concentration equivalent to 25—30 ml of 0.025 M iodate.

Summary

Procedures have been described for the quantitative determination of thiourea and its methyl derivatives, wherein iodate, permanganate, and ceric sulphate have been used as direct titration solution, either following preoxidation by alkali hypoiodite via (ICl + KOH) or in case of thiourea, by iodine bromide method. Apart from using standard oxidants the methods have an added advantage of a high conversion factor due to oxidation of sulphur to sulphate. Alternative physical methods of detecting the end point is an added feature of these procedures.

The authors wish to express their grateful thanks to Dr. S. S. Joshi, D. Sc. (London), for his kind interest in the work.

References

[1] Andrews, L. W.: Z. anorg. allg. Chem. **36**, 76 (1903). — [2] Bloomfield: J. Polymer Sci. **1**, 316 (1946). — [3] Cuthill, R., and C. Atkins: J. Soc. chem. Ind. **56** 5T (1937). — [4] Foulk, C. W., and A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); cf. Z. analyt. Chem. **89**, 283 (1932). — [5] Gutierrez: An. Real Soc. españ. Física Quím; cf. Chem. Abstr. **50**, 7011 (1956). — [6] Hofmann: Proc. Roy. Soc. **17**, 72 (1874). — [7] Lang, R.: Z. analyt. Chem. **106**, 12 (1936). — [8] Lang, R.: Z. anorg allg. Chem. **142**, 280 (1925); cf. Z. analyt. Chem. **67**, 42 (1925/26). — [9] Mahr, C.: Z. analyt. Chem. **117**, 91 (1939). — [10] Sahasrabudhey, R. H., and R. Singh: J. Indian chem. Soc. **30**, 223 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **142**, 40 (1954). — [11] Wallach, O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1874 (1890). — [12] Werner, E. A.: J. chem. Soc. (London) **101**, 2166 (1912). — [13] Williams, H. E.: J. Soc. chem. Ind. **58**, 77 (1939).

M. G. Bapat, M. Sc., 48, Dr. Radhakrishnan Hostel, Banaras Hindu University, Banaras-5 (India)

Aus der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe

Indicator für die Kohlendioxydsättigung von Kalilauge

Von

Erwin Winter

(Eingegangen am 5. Februar 1957)

Die Entfernung von Kohlendioxyd aus der Luft und anderen Gasen wird meist mit wäßriger 6 m bis 8 m (25—35%iger) Kalilauge ausgeführt. Hierbei besteht der Nachteil, daß eine Erschöpfung der Lauge nicht ohne weiteres erkennbar ist. Zwar bringt die Firma E. Merck, Darmstadt, seit einigen Jahren Natronkalk mit Zusatz eines Sättigungsindicators in den Handel, welcher durch einen Umschlag von Farblos nach Violett die Erschöpfung anzeigt, jedoch ist ein für wäßrige Lösungen in ähnlicher Weise verwendbarer Indicator bisher nicht bekannt geworden.

Damit ein Indicator die Kohlendioxydsättigung von Kalilauge anzeigen kann, muß er seine Farbe ändern, wenn das vorhandene Kaliumhydroxyd zu Kaliumcarbonat umgesetzt ist. Zwar nimmt auch das gebildete Kaliumcarbonat noch Kohlendioxyd auf, jedoch ist die Aufnahmegeschwindigkeit erheblich verlangsamt. Der Umschlagspunkt des Indicators sollte daher zwischen den p_H-Werten 13 (etwa 0,1 m Kaliumhydroxyd entsprechend) und 12 (etwa 1 m Kaliumcarbonat entsprechend) liegen. Von 20 geprüften Indicatoren, deren Umschlagsintervall nach Literaturangaben in diesem Gebiet liegt, zeigen nur 9 ausreichend deutliche Farbunterschiede beim Umschlagspunkt. Diese Indicatoren sind durch einjähriges Stehenlassen 0,002—0,005%iger Lösungen in 10 m (40%iger) Kalilauge bei Zimmertemperatur im zerstreuten Tageslicht auf Alkalibeständigkeit geprüft worden, wobei sich nur Epsilonblau (Nitrophenylazo-naphtholdisulfosäure)[2], Thiazolgelb (Diazoaminodehydro-thiotoluidinsulfosäure) und Tropäolin 0 (Resorcinazo-benzolsulfosäure) als haltbar erwiesen haben.

Für diese drei Indicatoren wurden die Umschlagfarben zwischen den p_H-Werten 13 und 11 mit Hilfe von Kaliumchlorid-Natriumhydroxyd- bzw. Dinatriumphosphat-Natriumhydroxyd-Pufferlösungen nach Bates u. Bower[1] untersucht. Aus den in Tab. 1 (S. 282) zusammengefaßten Ergebnissen ist zu entnehmen, daß Tropäolin 0 sich nur wenig für den vorgesehenen Zweck eignet, da das Umschlagsintervall bei zu niedrigen p_H-Werten liegt und zudem sehr breit ist. Außerdem ist die Farbänderung

von Rotorange nach Gelborange nur neben einer Vergleichsfarbe sicher zu erkennen. Tropäolin 0 hat gegenüber den anderen beiden Indicatoren den Vorzug, bei höheren Elektrolytkonzentrationen nicht auszuflocken. Bei Thiazolgelb ist der Farbumschlag zwar schärfer, läßt aber an Deutlichkeit ebenfalls zu wünschen übrig. Hinzu kommt hier der Nachteil, daß die Orangefärbung bei p_H 13 wenig lichtbeständig ist. Epsilonblau ist der einzige Indicator, der den gestellten Anforderungen genügt.

Bei Epsilonblau tritt zwischen p_H 12,5 und 12,0 ein gut erkennbarer Farbumschlag von Blauviolett nach Braunrot bzw. bei ausgeflocktem Indicator von Blau nach Rot auf. Bei Elektrolytkonzentrationen über

Tabelle 1. *Indicatorfarbe bei verschiedenen p_H-Werten*

	Epsilonblau	Thiazolgelb	Tropäolin 0
Konzentration	0,001%	0,002%	0,001%
Puffer p_H 13,0	blauviolett	orange	rotorange
„ „ 12,5	rotviolett	gelborange	rotorange
„ „ 12,0	braunrot	gelb	orange
„ „ 11,5	orangerot	grüngelb	gelborange
„ „ 11,0	orangerot	grüngelb	gelb
Stärkste Farbänderung bei p_H	12,5—12,0	12,5—12,0	12,5—11,5
KOH 2 m	blauviolett	orange*	rotorange
K_2CO_3 1 m	rot*	gelb*	gelborange

* Indicatorfarbstoff ausflockend.

etwa 1 m wird die rote, bei über etwa 2 m auch die blaue Form des Epsilonblaus ausgefällt. Die entstehenden Flocken sind jedoch so fein, daß sie sich erst nach mehrstündigem Stehen absetzen und die umgeschüttelte Indicatorlösung dem unbewaffneten Auge homogen blau bzw. rot erscheint. Für die Anwendung als Sättigungsindicator bedeutet das Ausflocken keinen Nachteil, da die Lösungen beim Durchleiten von Gasen stets gerührt oder geschüttelt werden. Die in Tab. 1 angegebenen Indicatorkonzentrationen können bei wenigen ml Absorptionslösung verdoppelt, bei mehreren Litern halbiert werden. Die Indicatorlösung ist, wenn sie nicht dem unmittelbaren Sonnenlicht ausgesetzt wird, ausreichend lichtbeständig. Die Extinktionswerte von Indicatorlösungen, die dem zerstreuten Tageslicht dicht am Zimmerfenster ausgesetzt worden sind, sinken nach 5 Monaten für p_H 13,0 beim Absorptionsmaximum von 5800 Å um 38% und für p_H 11,5 beim Absorptionsmaximum von 5100 Å um 7% ab.

Bei der praktischen Anwendung, insbesondere für die Absorption von Kohlendioxyd in Atmungsapparaturen hat sich Epsilonblau als Sättigungsindicator sehr gut bewährt.

Zusammenfassung

Als Sättigungsindicator für die Absorption von Kohlendioxyd in Kalilauge wird Epsilonblau vorgeschlagen, welches zwischen p_H 12,5 und 12,0 einen gut erkennbaren Farbumschlag von Blau nach Rot aufweist.

Literatur

[1] Bates, R. G., and V. E. Bower: Analyt. Chemistry **28**, 1322 (1956); vgl. diese Z. **156**, 122 (1957). — [2] Ferber, K. H.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 631 (1946).

Dr. Erwin Winter, Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe/Baden, Kaiserstraße 12

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. S. Krantz, *Analytische Chemie. Band I. Maßanalyse.* 99 Seiten mit 16 Abbildungen. Fachbuchverlag, Leipzig 1954. Preis 5,— DM.

Das vorliegende Büchlein ist für Studierende an Chemiefachschulen und auch für sogenannte Fernstudenten bestimmt, ferner wendet es sich an Laboranten und Chemiewerker in chemischen Betrieben. Dementsprechend ist der Stoff ausgewählt, alle theoretischen Zusammenhänge, Berechnungen usw. werden in leicht verständlicher Form und ausführlich gebracht. Den einzelnen Abschnitten sind Wiederholungsfragen und Übungsaufgaben angeschlossen.

R. Walti, *Qualitative Analyse. Ein Hilfsbuch für das analytisch-chemische Praktikum.* 125 Seiten mit 20 Abbildungen. Verlag W. Vogel, Winterthur 1956. Preis geb. 12,— DM.

Das für das Anfängerpraktikum bestimmte Buch enthält in den ersten Kapiteln eine ausführliche Beschreibung der Vorprüfungen auf Kationen und Anionen, dann folgen die Einzelreaktionen auf Kationen und Anionen, die ohne nähere Beschreibung in Form der Reaktionsgleichungen exakt formuliert werden. Bei jedem Ion sind 1—2 Tüpfelreaktionen aufgeführt, die sich zum Nachweis innerhalb einer Gruppe eignen. Es folgt eine Schilderung der Arbeitsverfahren in der qualitativen Analyse und anschließend wird der Analysengang eingehend beschrieben, dem auf der Kationenseite die klassische Gruppentrennung mit Schwefelwasserstoff, auf der Anionenseite eine Gruppentrennung mit Hilfe der Zink- und Silbersalze zugrundeliegt. Innerhalb der einzelnen Gruppen werden die Ionen durch spezifische Reaktionen nebeneinander nachgewiesen, nur in der Erdalkaligruppe sind weitere Trennungen erforderlich. Die Gruppentrennungen sind durch Fließbilder anschaulich dargestellt. Der gesamte Text ist kurz und klar gehalten, die Darstellung ist sehr übersichtlich, die Ausstattung des Buches vorzüglich. Das Werk kann als Leitfaden für ein einfaches Praktikum bestens empfohlen werden.

S. W. Souci unter Mitwirkung von H. Thies und F. Fischler, *Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie. Erster Teil. Praktikum der qualitativen Analyse.* 5. Aufl. VIII, 143 Seiten, mit Schreibpapier durchschossen. Verlag von J. F. Bergmann, München 1956. Preis 8,40 DM.

Die im Jahre 1949 erschienene 5. Auflage[1] ist nun als unveränderter Neudruck wieder zugänglich.

E. S. Gilreath, *Qualitative Analysis Using Semimicro Methods.* VIII, 287 Seiten. McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York, Toronto, London 1954. Preis 32/— sh.

An manchen Ausbildungsstätten wird die qualitative Analyse nur noch im Zusammenhang mit dem Praktikum der allgemeinen Chemie in verkürzter Form geübt. Dieser Tatsache trägt das vorliegende Werk Rechnung. Weit mehr als die Hälfte des Buchumfanges ist Fragen der theoretischen Chemie vorbehalten. Es werden behandelt die Kräfte zwischen den Atomen, die Lösungen, das chemische Gleichgewicht, die Ionisation der schwachen Elektrolyte, das Löslichkeitsprodukt, die Hydrolyse, die Komplexionen, Kolloide, die Oxydations-Reduktionstheorie und Oxydations-Reduktionsgleichungen. Jedem Kapitel sind Übungsaufgaben zur Lösung durch den Studierenden angefügt. Die eigentliche qualitative chemische Analyse schließt sich in bezug auf die Kationen eng an den klassischen Analysengang von Fresenius an, mit dem Unterschied, daß zur Identifizierung der Metalle in der 3. und 4. Gruppe auch die neuen empfindlichen Reaktionen mit organischen Reagentien herangezogen werden. Es werden nur die häufiger vorkommenden Elemente berücksichtigt. Zum Nachweis der Anionen dient im wesentlichen der Trennungsgang von J. T. Dobbins und H. A. Ljung[2]. Das Buch soll in seinem theoretischen und praktischen Teil die Grundlage für einen einsemestrigen Kursus der Chemikerausbildung bilden. H. Kurtenacker

Ultrarotspektroskopie. Die steigende Verwendung nicht dispersiver kontinuierlicher Ultrarot-Absorptionsgeräte veranlaßte W. J. Baker[3] zur systematischen Untersuchung des Weges, auf dem für ein Gerät mit negativer Filterung die Betriebsbedingungen, insbesondere die Unabhängigkeit von Störungen durch Fremdgase ermittelt werden können. — Geräte mit negativer Filterung besitzen zwei Meßstrahlengänge mit je einer gemeinsamen Proben- und Filterkammer („interference cell"). Vor den beiden Empfängern ist jedoch im einen Strahlengang die Kompensationszelle, im anderen die der negativen Filterung dienende Zelle („filter cell") angebracht. Die letztere enthält eine gewisse Menge der zu analysierenden Gaskomponente und macht den Empfänger „blind" für diese Substanz. Die teilweise Überlappung der Absorptionsbanden führt jedoch dazu, daß auch durch andere Gaskomponenten in der Probenküvette im Zusammenhang mit der negativen Filterung des einen Strahlenganges eine unterschiedliche Schwächung beider Wege erfolgt, die zu einer Fehlanzeige führen würde. In einfachen Fällen (z. B. CH_4 — HCN) gelingt es, ein Überlappungsgebiet (7.3 μ) unwirksam zu machen durch Verwendung von Küvettenmaterial (Quarz), das das störende Wellenlängengebiet absorbiert. In anderen Fällen läßt sich die optimale Füllung der Filterzellen auf folgende Weise ermitteln. a) Interferenz-Zelle: Die Probenzelle wird mit einem etwa den Normalverhältnissen entsprechenden Gasgemisch gefüllt und für die Analysenkomponente sensibilisiert (negativ gefiltert). Für steigende Konzentrationen der einzelnen Störgase in der Interferenz-Zelle wird nun der Instrumentenausschlag ermittelt und gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen. Die Gase, die die stärkste Abhängigkeit des Ausschlages von der Konzentration zeigen, werden dann zur Füllung der Zelle benutzt. Damit wird das Instrument gegen spätere Konzentrationsänderungen dieser Komponenten in der

[1] Vgl. diese Z. **130**, 249 (1949/50).

[2] J. chem. Educat. **12**, 586 (1935); vgl. diese Z. **109**, 345 (1937).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1391—1396 (1956). Monsanto Chemical Co., Texas City, Tex. (USA).

Probenzelle unempfindlich. — b) Kompensations- und Filterzelle: Der Einfluß der verbleibenden Störgase muß durch diese beiden Zellen ausgeschaltet werden, wobei je nach dem Vorzeichen der Störung die eine oder die andere Zelle zu benutzen ist. Für verschiedene Konzentrationen der Störgase werden nun wieder nacheinander die Abhängigkeiten der Instrumentenausschläge bestimmt (logarithmisch). Die Konzentration, bei der das Instrument keinen Ausschlag zeigt, ist der optimale Wert; er ist im allgemeinen unabhängig vom vorgegebenen Gehalt in der Probenzelle, so daß ein gemeinsamer Schnittpunkt aller Geraden erhalten wird. Das Verfahren wird für alle zu kompensierenden Komponenten wiederholt unter Benutzung der bereits ermittelten Kompensationsfüllungen. Wegen optischer Ungleichheiten und verschiedener Strahlertemperaturen können die ermittelten Werte nur annähernd auf andere Instrumente — auch desselben Modells — übertragen werden. — Zusätzliche Störungen können infolge Druckverbreiterung der Absorptionsbanden auftreten. In diesem Falle sind die für andere Verhältnisse ermittelten Konzentrationen nicht mehr unabhängig vom Partial- und Gesamtdruck und von der Art der Partner. Da die Druckabhängigkeit aber in allen Fällen wegen ihrer Kopplung mit der freien Weglänge mit zunehmendem Druck geringer wird, empfiehlt es sich — u. U. unter Zugabe von Inertgas — bei höheren Drucken (etwa Atmosphärendruck) zu arbeiten. Die Kompensation kann dann im allgemeinen nur bis zu einer bestimmten Näherung getrieben werden, so daß hier eine grundsätzliche Grenze der Analysengenauigkeit liegt. H. Specker

Über die Ultrarotspektren von Metallsalzen mit der Gruppe XO_4, wobei für X = Si, P, S, Cl, V, Cr, Mn, As, Se, Mo, J, W, Re stehen können, berichten Cl. Duval und J. Lecomte[1]. Die Untersuchung wurde mit dem Infrarot-Spektrophotometer von Perkin-Elmer 12 C mit CsBr-Prisma zwischen 290 und 650 μ ausgeführt. Es werden für die verschiedenen Nichtmetalle und Metalle die Banden und Absorptionsmaxima angegeben. Die Maxima werden auf Deformationsschwingungen zurückgeführt, während die Auszählung der Schwingungen Rückschlüsse auf die Symmetrie der Gruppe XO_4 zulassen. H. Pohl

Qualitative Analyse mit Hilfe der Chromatographie. K. M. Olšanova und K. V. Čmutov[2] wenden ihr chromatographisches Verfahren[3] an für den Nachweis der *Kationen der 4. Gruppe (Bi^{3+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+, Cd^{2+})*. Als Adsorbenten dienen Aluminiumoxyd, Permutit oder „Suifunit". Die Entwicklung der Zonen erfolgt mit Kaliumjodid (Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+} und Pb^{2+} [in Abwesenheit von Bi^{3+}]), mit Na_2S-Lösung oder H_2S in Lösung oder als Gas (Cd^{2+} auf Al_2O_3 oder Suifunit), mit Lauge (Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+) oder mit Thioharnstoff und Stannit (HgJ_2, Bi^{3+}). Bei Entwicklung mit KJ können die Kationen in 0,005 äquinorm. Konzentrationen, (Hg_2^{2+} in noch geringerer Konzentration) nachgewiesen werden. Der Cd-Nachweis gelingt mit H_2S in 0,01 n Konzentration. Die Thioharnstoff-Stannitmethode ist auch bis zur 0,01 n-Konzentration, für Hg_2^{2+} und Bi^{3+} in noch niedrigeren Konzentrationen anwendbar. Verglichen mit anderen Methoden der qualitativen Analyse (Makro-, Halbmikro-, Tropfenmethode) zeigt die chromatographische Methode die größte Empfindlichkeit. Die Analyse dauert 6—7 min.

Eine weitere Mitteilung von K. M. Olšanova und K. V. Čmutov[4] betrifft den *Nachweis von As^{3+}, Sb^{3+} und Sn^{2+}* nebeneinander. Man bringt ein Gemisch dieser Kationen (5 Tropfen) auf ein chromatographisches Säulchen mit Aluminiumoxyd oder Suifunit, wäscht mit 5 Tropfen konz. Salzsäure nach und entwickelt das

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **239**, 249—251 (1954). Sorbonne, Paris.
[2] Ž. anal. Chim. **9**, 67—75 (1954) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.
[3] Ž. anal. Chim. **8**, 211 (1953) [Russisch]; vgl. diese Z. **143**, 441 (1954).
[4] Ž. anal. Chim. **11**, 94—98 (1956) [Russisch].

Chromatogramm mit Schwefelwasserstoffgas. Nach 1 min erscheinen die 3 Zonen: oben hellgelb (As), in der Mitte orange (Sb), unten braun (Sn). Schwefelwasserstoffsäure entwickelt schwächer. Der Nachweis ist empfindlicher als nach mikro- oder halbmikrochemischem Verfahren. Sb ist noch bei einer Konzentration von 0,00006 bis 0,000007 n, allerdings als hellgelbe Zone, nachweisbar, Sn (hellbraun) bis 0,002 n, die As-Zone tritt bei einer 0,04 n Lösung bereits nicht mehr auf (Analysendauer 2—3 min). A. v. Wilpert

Papierchromatographie. *Eine quantitative Auswertung der Ninhydrinfarbreaktion bei der Papierchromatographie* geben R. E. Kay, D. C. Harris und C. Entenman[1] an. Die Verff. haben Bedingungen ermittelt, unter denen es möglich ist, das Farbfleckeluat reproduzierbar photometrisch auszuwerten. Die größte Schwierigkeit dabei ist es, das Papier frei von ninhydrinpositiven Verunreinigungen zu bekommen. — *Ausführung.* Etwa 50 Blatt Whatman Nr. 1-Papier, 56 × 46 cm, legt man in eine emaillierte Schale, übergießt mit 2 l einer Mischung aus gleichen Teilen 95%igem Äthanol und 1,2 n Essigsäure, bewegt die Schale 10 min, kippt sie hoch und läßt 10—15 min ablaufen. Das Papier wird 3 mal mit Wasser, einmal mit 95%igem Äthanol gewaschen, 15—20 min vertikal aufgehängt und dann in einem Trockenofen bei 65° C getrocknet. Parallel zum 46 cm-Ende zieht man in 6,5 cm Entfernung einen Bleistiftstrich. Von diesem Strich als Basis macht man 1,5 cm vom Rand entfernt beginnend 49,5 cm lange Einschnitte von abwechselnd 4 und 1,5 cm Zwischenraum. Die 1,5 cm breiten Streifen werden abgeschnitten und verworfen. Entlang dem Bleistiftstrich wird das zu untersuchende Aminosäurengemisch in 10 μl-Portionen in 3 mm breiten, 30 mm langen Strichen zentrisch zu den 4 cm breiten Streifen aufgetragen. Nach gutem Trocknen kann man das Auftragen wiederholen. Es wird aufsteigend mit 95%igem Methanol oder mit n-Butanol/Wasser/Eisessig (4:5:1, obere Phase) entwickelt. (Das erste Fließmittel wird mit Erfolg für die quant. Bestimmung von *Threonin, Valin, Taurin, Methionin, Glutaminsäure und Glutamin,* das zweite für *Lysin, Arginin, Alanin, Cysteinsäure, Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure* und *Citrullin* angewandt.) Man trocknet 20 min bei 65° C, beleuchtet intensiv von hinten und besprüht mit einer Lösung aus 0,5 g Ninhydrin, 0,5 ml 1 n Natronlauge, 75 ml 95%igem Äthanol und 25 ml Wasser, bis die Streifen durchscheinend werden, und trocknet 22 min bei 65° C. Die ausgeschnittenen Farbstreifen gibt man in ein 15 ml Zentrifugenglas, setzt mit der Spritzenpipette 5 ml 71%igen Äthanol zu, schließt gut mit „Parafilm", schüttelt kräftig mechanisch und zentrifugiert 3 min bei 2400 U/min. Gegen das ebenso hergestellte Eluat eines gleichgroßen ungefärbten Papierstückes desselben Streifens als Blindwert photometriert man bei 575 mμ. In gleicher Weise stellt man sich mit 2, 4, 6 und 10 μg der in Frage stehenden Verbindung Standardkurven her, sie sind linear und gehen durch den Nullpunkt. Begleitstoffe aus Harn, Plasma oder Leberhomogenat stören praktisch nicht. Die Streubreite liegt im allgemeinen bei $\pm$ 6%. E. Müller, Würzburg

M. T. Beck und P. Ébrey[2] weisen erneut auf die Bedeutung von Reaktionen während der papierchromatographischen Trennung von Substanzen hin, die zur Bildung von Molekülverbindungen mit dem Entwickler führen und die nicht allein eine Schwanzbildung hervorrufen können, sondern sich vor allem darin äußern, daß keine völlig unabhändige Zonenwanderung stattfindet und je nach Entwickler oder p_H-Wert sehr unterschiedliche R_f-Werte resultieren können[3]. Da eine solche

[1] Arch. Biochem. Biophysics **63**, 14—25 (1956). U.S. Naval Radiolog. Defense Lab., San Francisco, Calif. (USA).

[2] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **20**, 393 (1956). Univ. Szeged (Ungarn).

[3] Beck, M. T., und P. Ébrey, Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 231 (1954); vgl. diese Z. **147**, 211 (1955).

Molekülbildung auch konzentrationsabhängig ist, darf die Bedeutung dieser Reaktionen nicht unterschätzt werden. Werden demgegenüber reaktionsbereite Gruppen der zu trennenden (anorganischen oder organischen) Substanzen durch Bildung von Metallkomplexen gebunden, so erfolgt eine von derartigen Wechselwirkungen freie Wanderung (z. B. von *Aminosäuren*). K. Cruse

Rundfilterpapierchromatographie. H. Weihrauch[1] weist in einer Gegenüberstellung auf die Fehlerquellen und Unzulänglichkeiten der bisherigen Verfahren der Rundfilterchromatographie hin und beschreibt anschließend ein Rundfilter-Entwicklungsgerät, das frei von diesen Mängeln sein soll. Das Gerät (Abb. 1) besteht aus einer runden Bodenschale, zwischen deren beiden Teilen das Rundfilter

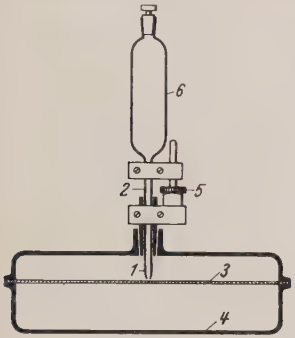

Abb. 1

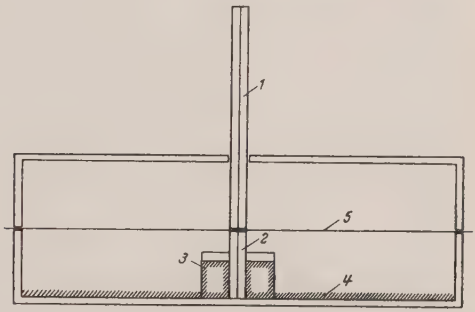

Abb. 2

Abb. 1. Rundfilter-Entwicklungsgerät nach Weihrauch. *1* Capillare, *2* Pipette, *3* Rundfilterpapier, *4* Bodenschale, *5* Justierschraube, *6* Vorratsgefäß

Abb. 2. Apparatur zur Rundfilterchromatographie nach Wolf. *1* Ansaugcapillare; *2* Steigcapillare; *3* Schale für mobile Phase; *4* stabile Phase; *5* Rundfilter 300 mm ∅

eingespannt ist. Konzentrisch setzt auf das Papier eine Capillare 5 mm lichter Weite auf, die, mit Cellulosepulver gefüllt, zur Vortrennung der aufgegebenen Lösung dient. Auf der Säule ist ein Vorratsgefäß für das Lösungsmittel angebracht. Eine Schraube außerhalb der mit Lösungsmittel in Berührung stehenden Teile erlaubt die genaue Justierung der Capillare auf das Papier. Für die Anwendung wird besonders hervorgehoben, daß durch die vorgeschaltete Cellulosepulversäule extreme Trennschärfen erreicht werden können. Durch Färbungen oder durch Bestrahlen mit UV-Licht können u. U. Fraktionen schon in der Säule erkannt und danach jeweils verschiedene Rundfilter untergelegt werden, so daß ein „Abfangen" möglich wird. Die Arbeitszeiten sollen sich mit Vortrennung auf 3—6 Std erstrecken. Für das Fixieren der entwickelten Chromatogramme wird in einer Abbildung ein vollständig aus Glas gefertigter Sprüher gezeigt.

G. Wolf[2] beschreibt ebenfalls eine *neue Apparatur zur Rundfilterpapierchromatographie*, die eine vereinfachte und verbesserte Durchführung von Trennungen erlaubt. Die Apparatur (Abb. 2) besteht aus einer zur Aufnahme der stabilen Phase vorgesehenen Bodenschale (Durchmesser 300 mm, Höhe 50 mm, Wandstärke 5 mm) und einer ebenso dimensionierten Deckelschale, die eine zentrale Bohrung besitzt. Konzentrisch in ersterer steht eine kleinere Schale für die mobile Phase. In diese taucht zentrisch eine Capillare, deren Höhe mit dem Schalenrand gleich ist und deren beide

[1] Chemiker-Ztg. **80**, 415—416 (1956). Heidelberg.

[2] Naturwissenschaften **43**, 422 (1956). Univ. Würzburg.

Querschnittsflächen plangeschliffen sind. Die untere hat einen radialen Einschnitt. Zum Chromatographieren werden die entsprechenden Lösungsmittel in die vorgesehenen Schalen gebracht und zwischen Boden- und Deckelschale ein Rundfilter gelegt, das direkt auf der von unten hochstehenden Capillare aufliegt. Nach einer Sättigungszeit saugt man mit einer durch die Bohrung in der Deckelschale eingeführten Capillare — untere Fläche plangeschliffen — an, so daß im folgenden die mobile Phase kontinuierlich ins Papier gesogen wird. Die Substanzgemische und etwaige Vergleichssubstanzen werden auf einem Kreis von etwa 25 mm Radius um den Mittelpunkt aufgetragen — insgesamt können so zwölf Gemische gleichzeitig chromatographiert werden. Die Analysenzeit soll je nach der Papiersorte 5—8 Std betragen. D. Jentzsch

Über Ausnahmeerscheinungen bei der Rundfilterchromatographie von anorganischen Salzen berichten A. R. Vasudeva Murthy und V. A. Narayan[1]. Diese Erscheinungen — es handelt sich um das Auftreten mehrerer Ringe und um Zerrbilder mit eigentümlich geformten, sternartigen Umrissen — traten auf, obwohl stets die gleichen experimentellen Bedingungen eingehalten wurden. Es wurden jeweils 0,05 ml der 0,05 m Testlösungen (Kupferchlorid, -nitrat, -acetat und Bleiacetat) auf die Rundfilter (Whatman Nr. 3) aufgetragen. Die Chromatogramme wurden nach einer bereits früher beschriebenen Methode[2] in luftdichten Kammern bei 27 ± 1° C entwickelt. Durch Besprühen mit ammoniakalischer Schwefelwasserstofflösung wurden die metallischen Streifen nachgewiesen. Dabei zeigte sich, wie auch schon früher bei Cadmium- und Kupfersalzen beobachtet werden konnte[3], daß das Kation zuweilen getrennt die anwesenden Anionen begleitete und es zur Bildung zweier oder auch mehrerer Ringe kam. (Als bewegliche Phase wurde mit 3 n Essigsäure gesättigtes Butanol bzw. ein Gemisch aus Äthanol, Essigsäure und Wasser verwendet.) Auch dann, wenn nur ein Anion (CH_3COO^-) zugegen war, ließ sich diese Erscheinung beobachten. Beim Chromatographieren von Kupferchlorid mit n-Butanol-6 n Essigsäure (1 : 1) bzw. Butanol-5 n Essigsäure (1 : 1) oder von Cadmiumsulfat mit Butanol-5 n Essigsäure wurden manchmal seltsam gestaltete, sternförmige Zerrbilder erhalten. Eine befriedigende Erklärung läßt sich für diese Erscheinungen nicht geben und frühere Aussagen, die zu diesem Problem gemacht wurden[4, 5], lassen sich auf Grund der durchgeführten Ergebnisse nicht bestätigen. K. Machner

Chromatographie auf mit Ionenaustauscher imprägniertem Papier. M. Lederer und S. Kertes[6] beschreiben in Ergänzung ihrer früheren Mitteilung[7] etwas ausführlicher, wie man ein Chromatographierpapier mit dem Austauscher Dowex-50 (in der Ammoniumform) möglichst gleichmäßig imprägniert. Als neues Anwendungsbeispiel der Austauscher-Papierchromatographie wird die *Trennung Selenit-Tellurit* behandelt. Das Lösungsgemisch von Na_2SeO_3 und Na_2TeO_3, das 1% von jedem Bestandteil enthält, wird auf die imprägnierten Papierstreifen (30 × 7,5 cm) aufgebracht. Ist die Entwicklung auf 20 cm fortgeschritten, wird das Papier mit einer

[1] Current Sci. **25**, 145—146 (1956). Indian Inst. Sc., Bangalore (Indien).

[2] Vasudeva Murthy, A. R., V. A. Narayan and M. R. A. Rao: Current Sci. **24**, 158 (1955).

[3] Naturwissenschaften **42**, 439 (1955).

[4] Pollard, F. H., J. F. W. McOmie, J. V. Martin and C. J. Hardy: J. chem. Soc. **1955**, 4332.

[5] Smith, E. L.: Nature **169**, 60 (1952).

[6] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 226 –231 (1956). Inst. du Radium, Paris.

[7] Lederer, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 142 (1955); vgl. diese Z. **148**, 129 (1955/56).

Lösung von Zinn(II)-chlorid in 5 n Salzsäure besprüht, wodurch Reduktion zu den Elementen eintritt. Als Eluiermittel werden verwendet Salz-, Bromwasserstoff-, Perchlorsäure, salpetrige Säure, Schwefelsäure und von organischen Säuren Ameisen-, Essig-, Citronen-, Milch- und Propionsäure. Die Säurekonzentrationen werden bei den anorganischen Säuren in den Grenzen 0,005 bis 0,5 n variiert, bei den organischen Säuren von 0,005 n bis 8 n. Das Selenit-Ion scheint in allen Fällen mit einer „Säurefront" zu wandern. Wahrscheinlich wird die Säure in dem Lösungsmittel durch das Papier und das Austauscherharz etwas zurückgehalten. Für das Tellurylion ergibt sich in allen Säuren (außer in Ameisen- und Essigsäure) im p_H-R_M-Diagramm ein gleicher Anstieg, was auf die gleiche Ionenart und zwar auf ein Kation hindeutet. In den verdünnten Säuren sind die R_f-Werte für Tellurit durchwegs sehr klein (0,01—0,04), während sie für Selenit über 0,8 liegen. Trennungen sind hier also leicht vollständig durchzuführen. Durch die 0,5 n anorganischen Säuren, 0,5 n Citronensäure sowie 8 n Milchsäure kann andererseits Tellur aus dem Papier eluiert werden. — Im theoretischen Teil der Arbeit wird an La^{3+}-, Ni^{2+}- und Telluryl-Ion gezeigt, daß in Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration (0,005 n bis 3 n) eine lineare Beziehung zwischen dem p_H-Wert und dem R_M-Wert besteht [wobei R_M durch den Ausdruck $R_M = \log (1/R_f - 1)$ gegeben ist]. Die Neigung der Geraden im p_H-R_M-Diagramm ist für 1-, 2- und 3wertige Kationen verschieden, sie kann also zur Ermittlung der Ladung eines Ions dienen.

D. Jentzsch

Papierelektrophorese. H. Eberhard[1] hat in einer umfassenden Übersicht und an neuen Versuchen erneut die Bedeutung der *Bindung von Farbstoffen an Proteine auf Filtrierpapier* für die Papierelektrophorese diskutiert. Insbesondere an Untersuchungen über das Eluierverfahren, also bei spektralphotometrischer Auswertung der mit Amidoschwarz 10B gefärbten eluierten Fraktionen in 0,05 n Natronlauge wird gezeigt, wie sehr die Extinktionen auch vom Zeitpunkt der Messung nach der Anfärbung abhängen, sobald nur geringe Proteingehalte vorliegen. Nur bei Messungen bei 520 mμ (also nicht im Absorptionsmaximum) werden isospektrische Ergebnisse erhalten. Des weiteren wird anschaulich bewiesen, daß die Farbstoffbindung stark von der Konzentration an Eiweiß im Papier abhängt, wofür als wesentlicher Grund eine Diffusion von Albumin oder Globulin an die Papieroberfläche beim Trocknungsvorgang ermittelt wird. Auch bei Einhalten konstanter Versuchsbedingungen bleibt diese Fehlerquelle also bestehen und ist geeignet, die außerordentlich große Schwankungsbreite der Literaturdaten verständlich zu machen. Der Fehler muß durch Eichkurven eliminiert werden, in denen Eiweißmenge und Extinktion auf 1 cm² Papieroberfläche bezogen werden. Bromphenolblau und Azocarmin zeigen analoge Verhältnisse. Messungen mit Amidoschwarz sind noch am besten reproduzierbar. Auswertungen nach dem Transparenzverfahren werden abgelehnt, da der Farbstoff am Papier durchaus inhomogen gebunden wird. In dem 2. Teil der Abhandlung wird auch eine Untersuchung der Gründe für die Farbstoffbindungsabhängigkeit vorgenommen und als Folge einer Konkurrenzadsorption an Papier und Farbstoff gedeutet. Messungen an 15 Normalseren werden nach folgender *Vorschrift* ausgeführt: Bergmann-Apparatur mit zeltförmig aufgespanntem Streifen, Veronalpufferlösung ohne Salzsäure, Ionenstärke 0,08, 8—9 Std mit 6 mA bei 120—150 V bzw. 3,5—4 Std bei 8 mA (280—300 V) in Veronalpuffer der Ionenstärke 0,05, 0,01 ml Probelösung; 10 min Färben nach Heißlufttrocknen mit 5 g Amidoschwarz in 500 ml Methanol, 100 ml Eisessig und 400 ml Wasser, Entfärben durch Abspülen mit verdünnter Essigsäure und 3 Std Behandeln mit Färbelösung ohne Amidoschwarz; Eluieren der ausgeschnittenen Fraktionen mit 10 ml

[1] Röntgen- u. Laborat.-Praxis **9**, 249—261, 283—295 (1956). Städt. Krankenhaus Berlin-Steglitz.

0,05 m Natronlauge (30 min) und Messung bei 520 mμ und Vergleich mit Blindprobe und Eichkurve. Die Ergebnisse sind im Mittel mit solchen nach TISELIUS gut vergleichbar. K. CRUSE

Polarographie. D. J. FERRETT, G. W. C. MILNER, H. I. SHALGOSKY und L. J. SLEE[1] haben die Empfindlichkeit und Leistungsfähigkeit dreier neuer Polarographen, des Univector (Cambridge Instr. Co., „CU"), des Rechteckwellenpolarographen (Mervyn Instr., „SWP") und des Kathodenstrahlpolarographen (Southern Instr., „CRP") miteinander verglichen. Bei Testproben an Cadmium-, Nickel-, (Cd + In)-, (Fe + Cu)-, (Fe + Ni)-, (Fe + Bi)- und Bronze-Analysen werden folgende Beobachtungen gewonnen: Mit dem SWP werden größte Empfindlichkeiten erreicht. In der Reihe abnehmender Empfindlichkeiten folgen CRP (1/6), CU (1/12), differentielles Polarogramm mit dem CRP (1/40), übliche Polarographie (1/200). Die Verwendung des SWP ist besonders vorteilhaft bei irreversiblen Reaktionen. Eng benachbarte Reduktionsstufen lassen sich mit dem CRP (differentielles Polarogramm) besser auflösen als durch SWP, letztere spricht jedoch weniger empfindlich auf vorangegangene Reduktionen an. Mit dem SWP sind noch Konzentrationsverhältnisse 20000 : 1, mit dem CRP nur noch 400 : 1, mit dem CU 100 : 1 feststellbar. K. CRUSE

Bei der konduktometrischen Titration unter Anwendung von Gleichstrom verwenden J. DÉVAY und É. MÜHLRAD[2] von dem Verfahren von R. P. TAYLOR und N. H. FURMAN[3] abweichend eine Stromquelle von bloß 110—120 Volt, Ag/AgCl-Elektroden zweiter Art als Sekundärelektroden, welche samt den Primärelektoden verschiebbar eingestellt werden, und messen die Änderung des Potentialunterschieds der Sekundärelektroden während des Titrierens mit einem Röhrenvoltmeter nach M. G. SCROGGI[4]. Durch Einschalten eines großen Widerstandes wird die Stromstärke auf 0,4—1 mA eingestellt und der Strom bloß während der kurzen Beobachtungszeit geschlossen. 98—99% des Spannungsabfalls müssen auf den Widerstand entfallen, sonst tritt auf den Primärelektroden Gasentwicklung und Polarisation auf. Die *Titration von starken Säuren mit starken Basen* und von *Bariumionen mit Sulfationen* in 0,1 n Konzentration ist ganz genau. In 0,01 n Lösung sind Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit befriedigend, wenn eine höhere Spannung angelegt wird und die übrigen Verhältnisse entsprechend angepaßt werden. Für konzentriertere Lösungen wird wegen des geringen Widerstandes der Lösungen und demzufolge größeren Stromstärke eine Apparatur verwendet, in der der Widerstand durch kleineren Querschnitt erhöht wird. J. PLANK

Komplexometrische Titrationen. O. BORCHERT[5] gibt einen *Überblick über komplexometrische Titrationen.* K. BRODERSEN

Über die Anwendbarkeit konduktometrischer Titrationen in der Chelatometrie stellen F. VYDRA und M. KARLÍK[6] im Anschluß an Vorschläge von J. L. HALL, J. A. GIBSON jr., P. R. WILKINSON und H. O. PHILLIPS[7] ausgedehnte Untersuchungen an. Als Maßreagens wird außer dem von HALL u. Mitarb. benutzten

[1] Analyst **81**, 506—512 (1956). Atomic Energy Res. Establishment, Harwell, Berks. u. Atomic Energy Authority Res. Group, Woolwich (England).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 153—155 (1956) [Ungarisch] (mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1931 (1952); vgl. diese Z. **140**, 138 (1953).

[4] Wireless World **58**, 14 (1952).

[5] Chem. Techn. **8**, 337—340 (1956). VEB Härtol-Werk, Magdeburg.

[6] Chem. Listy **50**, 1749—1753 (1956) [Tschechisch]. Chem.-techn. Hochsch. Prag.

[7] Analyt. Chemistry **26**, 1484 (1954); vgl. diese Z. **147**, 52 (1955).

Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) auch das Chenta-Reagens (Dinatriumsalz der 1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N′,N′-tetraessigsäure[1]) angewendet, das etwas beständigere Metallkomplexe bildet. Die Versuche zeigen, daß die Titrationskurven je nach Art und Konzentration des Metallions, je nach dem p_H-Wert der Lösung und der An- oder Abwesenheit von Puffersubstanzen verschiedene Gestalt haben (Erklärungen im Original). Bei der Titration von 1—3 ml 0,0066 m $Ni(NO_3)_2$-Lösung (ungepuffert) in einem Volumen von 200 ml mit 0,02 m Chentalösung nimmt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt steil zu, um dann je nach der angewendeten Nickelmenge entweder abzunehmen, konstant zu bleiben oder nur noch schwach zuzunehmen. Bei der Titration von 0,01 m $Cu(NO_3)_2$-Lösung unter den gleichen Umständen erhält man im Äquivalenzpunkt einen sehr scharfen Knick in der Titrationskurve, weil vor dem Äquivalenzpunkt ein starker Anstieg, nachher ein starker Abfall der Leitfähigkeit stattfindet. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Titration von *Pb, Co, Zn, Hg* und *Mn*. Alkalische Erden (*Mg, Ca, Sr, Ba*) zeigen bei der Titration mit 0,02 m ÄDTA-Lösung in 0,005 m bis 0,1 m Ammoniak zunächst einen schwachen, nach dem Äquivalenzpunkt einen starken Anstieg der Leitfähigkeit. Ähnliches gilt auch für *Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Cd* bei Titrationen in ammoniakalischer Lösung. *Mg, Ca, Sr, Ba* und einige andere zweiwertige Metalle können auch in Boratpuffer (p_H 8,2) (nicht in NH_4Cl-NH_3-Puffer oder in Citrat- oder Phosphatpuffer) scharf titriert werden. Die Leitfähigkeit bleibt hier bis zum Äquivalenzpunkt praktisch konstant, um dann rasch anzusteigen. *Kleine Ca-Mengen* kann man auch in Ammoniumacetat-Essigsäurepuffer ($p_H \sim 5{,}8$) titrieren, wo Mg nicht mehr reagiert. Auch *Zn, Cd, Ni, Co* sind in schwachsaurem Essigsäure-Acetatpuffer bestimmbar.

Nach einer weiteren Mitteilung von F. Vydra und M. Karlík[2] eignet sich die Titration in Boratpuffer zur *Bestimmung der Gesamthärte von Wasser*. Fe und Al werden mit Triäthanolamin, Cu und Zn mit Cyanid maskiert, Mn wird mittitriert. Oxydationsmittel (HClO) stören nicht; das Verfahren ist auch für gefärbte oder trübe Wässer anwendbar. — *Ausführung.* Man versetzt 200 ml des zu prüfenden Wassers, das 0,5—5 deutsche Härtegrade haben soll, mit 5 ml 0,05 m $Na_4B_2O_7$-Lösung etwa 0,3 ml 10%iger KCN-Lösung und der gleichen Menge 10%iger Triäthanolaminlösung, setzt 0,02 m ÄDTA-Lösung in 0,2—1 ml-Anteilen zu und mißt nach jedem Zusatz die Leitfähigkeit. — Die Ergebnisse stimmen für mittlere Härtegrade mit den Titrationsergebnissen gegen den Eriochromschwarz T-Indicator überein, bei niedrigen Härtegraden fallen die visuellen Titrationen (vermutlich wegen des Indicatorfehlers) etwas zu hoch aus. A. Kurtenacker

Über eine neue Indikationsmethode in der Komplexometrie berichtet I. Sajó[3]. Die Methode beruht darauf, daß Vanadium(V) aus dem mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) gebildeten Komplex beinahe durch sämtliche Ionen verdrängt wird und die mit Diphenylcarbazid oder Diphenylcarbazon versetzte Lösung im Endpunkt scharf und reversibel in Rot umschlägt. Bei der direkten Titration wird die Lösung gegen Phenolphthalein oder Dimethylgelb neutralisiert, mit 10 ml Acetatpuffer (50 g Natriumacetat + 5 ml Eisessig + 200 ml Wasser) auf p_H 5—6,5 gebracht, mit einigen Tropfen Vanadinkomplexonat [12,2 g Ammoniummetavanadat und 37,2 g ÄDTA (Dinatriumsalz) in Natronlauge gelöst, auf 1000 ml verdünnt] und 2 ml Indicatorlösung (1 g Diphenylcarbazid oder Diphenylcarbazon in 100 ml Eisessig oder Alkohol) versetzt und mit ÄDTA-Lösung bis zur Entfärbung titriert. Auf diese

[1] Přibil, R.: vgl. diese Z. **149**, 135 (1956).

[2] Chem. Listy **50**, 1754—1756 (1956) [Tschechisch].

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 176—177 (1956) [Ungarisch] (mit dtsch. Zus. fass.) Inst. f. industrielle Eisenforschung, Budapest.

Art können alle Ionen, welche bei diesem p_H-Wert mit ÄDTA Komplexe bilden, bzw. nicht als unlösliche Hydroxyde ausfallen, bestimmt werden. Bei der indirekten Bestimmung wird die gepufferte Lösung mit überschüssigem ÄDTA und Indicator versetzt und der Überschuß mit einer Vanadium-, Mangan-, Zink- oder Blei-Maßlösung gemessen. J. Plank

Der Zink-Komplex von Eriochrom-Blauschwarz R „Zinchrom R", als stabilem Indicator für komplexometrische Titrationen wird von K. L. Cheng[1] als Ersatz für Eriochromschwarz T verwendet, weil das letzte infolge langsamer Oxydation besonders in saurer Lösung alsbald zerfällt. Der Zink-Komplex von Eriochromschwarz T ist zwar stabil; eine $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Lösung wird aber nach einem Monat viscos. Der Zink-Zinchrom-R-Komplex [Zn-1-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)-2-naphthol-4-sulfonsäure] ist demgegenüber in wäßriger Lösung mindestens 6 Monate vollkommen beständig und zeigt auch nach dieser Zeit das Titrationsende sehr scharf an. Er wird als Indicator zur Bestimmung der Härte des Wassers, von Ca, Mg, Zn, Cd, Pb usw. empfohlen. — *Verfahren zur Bestimmung der Härte des Wassers.* 50 ml Wasser werden mit 10 ml Pufferlösung (10 g NH_4Cl + 60 ml konz. NH_3, auf 1 Liter mit Wasser aufgefüllt) und 8—10 Tropfen 0,213%iger Lösung des käuflichen Zn-Indicator-Komplexes versetzt und mit Äthylendiamintetraacetatlösung bis zum Umschlag des Indicators von Rot nach Blau titriert. Hildegard Pluskal

Xylenorange [3,3′-Bis-(dicarboxydimethyliminomethyl)-o-kresolsulfophthalein] ist nach Untersuchungen von J. Körbl, R. Přibil und A. Emr[2] ein sehr guter komplexometrischer Indicator. Der durch Kondensation von o-Kresolsulfophthalein (Kresolrot) mit Formaldehyd und Iminodiessigsäure leicht herzustellende Farbstoff ist in saurem Gebiet gelb gefärbt und schlägt bei etwa p_H 6 in Rotviolett um. Er bildet mit einer Reihe von Metallen in saurer Lösung intensiv rote bis rotviolette Komplexe und zwar existiert für jedes Metall ein unterer p_H-Wert, bis zu dem der Komplex existenzfähig ist. Besonders säurebeständig sind die Komplexe von Zr^{4+} (1 n Salpetersäure), Bi^{3+} (0,5 n HNO_3), Fe^{3+} (0,2 n HNO_3), Th^{4+} (0,1 n HNO_3) Sc^{3+} (0,05 n HNO_3). Säureempfindlicher sind die Komplexe von Pb^{2+}, Al^{3+} (untere Grenze p_H 3), Zn^{2+}, Co^{2+}, La^{3+} (p_H 4), Cu^{2+} (p_H 5), Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} (p_H 6). — *Quantitative Bestimmungen.* Man versetzt 50 ml der auf eine bestimmte Acidität gebrachten Metallsalzlösung (Nitrat oder Sulfat) mit 6 Tropfen 0,1%iger Indicatorlösung und titriert mit 0,05 m Äthylendiamintetraacetatlösung bis zum Farbumschlag Rot-Citronengelb. — *Wismut* kann auf diese Art in Lösungen von p_H 3—1 und auch in 0,1—0,2 n Salpetersäure sehr scharf titriert werden. Brenzcatechinviolett[3] ist bei diesen Aciditäten nicht mehr brauchbar; störend wirken die gleichen Metalle wie bei diesem Indicator. — *Thorium* wird am besten in acetatgepufferter Lösung bei p_H 2,5—3,5 titriert, aber auch in ungepufferten Lösungen ist das Titrationsende ausgezeichnet erkennbar. Pb wird zum Teil mittitriert. — *Lanthan* gibt in Acetatpuffer p_H 5 unter Zusatz eines Tropfens Pyridin genaue Werte und scharfe Farbübergänge. Die austitrierte Lösung muß auf Zusatz eines weiteren Tropfens Pyridin ihre gelbe Farbe behalten. Kleine Mengen La titriert man zweckmäßig nach Zufügen von etwas Urotropin. *Scandium* kann unter den gleichen Bedingungen wie La, jedoch nicht in Gegenwart von Urotropin titriert werden. *Blei*

[1] Chemist-Analyst **45**, 79–81 (1956). Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa. (USA).

[2] Chem. Listy **50**, 1440—1444 (1956) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharm. u. Biochem. u. Akad. Wiss. Prag.

[3] Malát, M., V. Suk und O. Ryba: Chem. Listy **48**, 203 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955).

und *Zink* titriert man ebenfalls bis p_H 5, bei höheren Konzentrationen unter Zufügen von Urotropin. *Kleine Cadmiummengen* lassen sich bei p_H 5,9 unter Urotropinzusatz scharf titrieren. Für die Bestimmungen von Co, Cu, Fe, Hg ist der Indicator weniger geeignet, die besonderen Verhältnisse bei der Aluminiumtitration sollen noch untersucht werden. — Der Indicator *Phthaleinkomplexon*[1], der eine ähnliche Struktur wie Xylenorange besitzt, kann nur in alkalischem Gebiet angewendet werden.

A. Kurtenacker

Verhalten von Säure-Base-Indicatoren bei Titrationen in wasserfreier Essigsäure. T. Higuchi, J. A. Feldman und C. R. Rehm[2] prüfen *spektrophotometrisch und potentiometrisch* das Verhalten von *13 Indicatoren in wasserfreier Essigsäure* und finden, daß die im Verlauf einer Säure-Base-Titration auftretenden Farbänderungen weitgehend durch die relative Konzentration der anwesenden Base und ihrer korrespondierenden Säure bestimmt werden. Prinzipielle Unterschiede zum System Wasser werden diskutiert und die Gleichgewichtskonstanten K der Austauschreaktion $SHA + IHAc \rightleftharpoons IHA + SHAc$ berechnet, wobei die optischen Daten den Quotienten $IHA/IHAc$ (das Konzentrationsverhältnis saure/basische Form des Indicators) liefern, während der Quotient $SHAc/SHA$ durch die Zusammensetzung der verwendeten Pufferlösung (s. u.) gegeben ist. Die relative Basizität der untersuchten Pufferlösungen wird, bezogen auf das System Natriumacetat/Natriumperchlorat, für mehrere Indicatoren angegeben. Im Gegensatz zum System Wasser verursacht das Verdünnen eines Acetatpuffers in wasserfreier Essigsäure ein Ansteigen der gemessenen Potentiale (und zwar um 30 mV je Zehnerpotenz), während die Gleichgewichtskonstanten K dadurch nicht verändert werden. Letzteres ist für die Praxis von Vorteil, da man noch mit relativ verdünnten Maßlösungen scharfe Farbumschläge erhalten kann. — Folgende Indicatoren, nach abnehmender Basizität geordnet, sind untersucht worden (in Klammern sind die sauren bzw. basischen Grenzfarben angeführt): *Äthylrot* (I) (farblos-rot), *Pinacyanol* (II) (farblos-blau), *4-Dimethylamino-4'-nitrostilben* (III) (farblos-gelb), *2-Nitro-9-(4'-dimethylaminobenzal)-fluoren* (IV) (farblos-gelb), *4-Dimethylamino-4'-sulfamylazobenzol* (V) (rot-gelb), *Chinaldinrot* (VI) (farblos-rot), *4'-Dimethylaminobenzalrhodanin* (VII) (farblos-gelb), *m-Nitro-N,N-dimethylanilin* (VIII) (farblos-gelb), *Brillantkresylblau* (IX) (schwachrosa-blau), *1-Naphtholbenzein* (X) (grün-gelb), *Nilblau A* (XI) (farblos-blau; in konzentrierteren Lösungen: schwachgelb-blau), *Sudan III* (XII) (blau über rot-gelb) und *Sudan IV* (XIII) (blau-rot). Von diesen sind VI, das trotz zeitlicher Instabilität der essigsauren Lösung gut brauchbar ist, VIII, X und XII als Indicatoren im System Essigsäure bereits bekannt. I ist von allen bisher in Essigsäure benutzten Indicatoren am stärksten basisch, so daß Neutralsalze, wie z. B. Natriumperchlorat oder -sulfat, „saure Reaktion" verursachen. Als Puffersysteme dienen: Ephedrinacetat-Ephedrinperchlorat; Natriumacetat-Natriumperchlorat; Natriumacetat-Natriumsulfat; Antipyrinacetat-Antipyrinperchlorat und Harnstoffacetat-Harnstoffperchlorat; alle in wasserfreier Essigsäure (für die am schwächsten basischen Indicatoren XII und XIII wird Perchlorsäure allein verwendet). — Bezüglich apparativer und experimenteller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Nelly Konopik

Eine beständige Lösung des Indicators sym.-Diphenylcarbazid erhält man nach W. D. Nordling[3] mit Hilfe von Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure). Man löst

[1] Anderegg, G., H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **37**, 113 (1954); vgl. diese Z. **143**, 297 (1954).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1120—1130 (1956). Univ. Madison, Wis. (USA).

[3] Chemist-Analyst **45**, 83 (1956). Grinnell Corporation, Providence, R. I.

0,50 g Indicator in 100 ml 95%igem Äthanol, fügt 3 Tropfen Thioglykolsäure und 100 ml warmes Wasser zu und kühlt auf Raumtemperatur. Die Lösung ist mindestens 6 Monate haltbar. Etwa auftretende Gelbfärbung verschwindet auf Zusatz eines Tropfens Thioglykolsäure innerhalb 24 Std. A. KURTENACKER

Substituierte Amide der Thioglykolsäure als Metallreagentien. PH. W. WEST und MCG. A. DUFF[1] haben Untersuchungen über die Brauchbarkeit von *Thioanilid [Thioglykolsäureanilid, N-(Phenyl)-α-mercaptoäthanamid*[2]*]* und 2 seiner Nitroderivate, nämlich *N-(3-Nitrophenyl)-α-mercaptoäthanamid, N-(4-Nitrophenyl)-α-mercaptoäthanamid* in der qualitativen und quantitativen Analyse angestellt. Alle 3 Verbindungen enthalten die Gruppe -NH-CO-CH_2-SH, die auch dem bekannten Reagens Thionalid zukommt. — Ein Tr. der Metallsalzlösung mit 5 mg Me/ml wurde mit 5 Tr. Wasser verdünnt, die Lösung wurde auf p_H 2, 7 oder 10 eingestellt und dann mit 10 Tr. der 0,05%igen äthanolischen Reagenslösung versetzt. Bildete sich dabei ein (häufig gefärbter) Niederschlag, so wurde er mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert, wofür sich n-Butylacetat am besten eignete. Die Reaktionen können zum qualitativen Nachweis mehrerer Metalle dienen, während Versuche zur quantitativen Trennung von Zn und Cd und zur Bestimmung von Co fehlschlugen. — Verff. zeigen, daß die Anlagerung an das Metallion über die NH-, CO- oder die enolische OH-Gruppe erfolgen kann. G. DENK

Thermostabilität analytischer Standards. CL. DUVAL[3] hat im Anschluß an frühere Versuche[4] weitere Standards auf der Thermowaage untersucht und außerdem ihre UR-Spektren aufgenommen. Die Erhitzungsgeschwindigkeit auf der Thermowaage betrug 300° C/Std bei Substanzeinwaagen von 200 mg. — Von den geprüften Stoffen sind die folgenden wasserfrei und zeigen bis zu den in Klammer angegebenen Temperaturen keine Gewichtsabnahme, darüber beginnt die Zersetzung: *Kaliumpermanganat* (245° C), *Kaliumjodid* (715° C), *Kaliumjodat* (500° C), *Kaliumbromat* (366° C), *Natriumozalat* (451° C), *D-Weinsäure* (170° C). — Für die wasserhaltigen Salze wurde folgendes festgestellt: *Cerium(IV)-sulfat* mit etwa 3,1 H_2O wird bei 190—197° C wasserfrei, zerfällt aber alsbald weiter unter SO_4-Verlust. Man kann daher durch direkte Einwaage aus dem Salz keine definierte Maßlösung herstellen. — *Natriumpyrophosphat.* Das Dekahydrat ist nur bis etwa 46° C beständig, bei 156° C wird es wasserfrei und behält dann bis mindestens 826° C konstantes Gewicht. — *Aluminiumsulfat* ist im Bereich 450° bis 612° C wasserfrei und gewichtskonstant, darüber beginnt Zersetzung unter SO_3-Verlust, die bei 996° C fast beendet ist. — *Ammoniumparamolybdat* entspricht bis 109° C der Formel $7\,MoO_3 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 4\,H_2O$, dann zersetzt es sich allmählich zu MoO_3, das von 393° bis 751° C beständig ist, bei höherer Temperatur rasch sublimiert. — *Natriumcitrat* behält bis 145° C die Formel $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5^1/_2H_2O$, zwischen 218° und 309° C entspricht die Zusammensetzung ungefähr dem Dihydrat. Das Anhydrid kann nicht erhalten werden. Über 517° C ist Na_2CO_3, gemischt mit Kohle vorhanden. — *Natriumperoxyd* gibt beim Erhitzen keine reproduzierbaren Werte, es nimmt wechselnde Menge H_2O und CO_2 auf. Zwischen etwa 146° und 320° C ist aber fast reines Na_2O_2 vorhanden, nur verunreinigt mit etwas Na_2CO_3.
A. KURTENACKER

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 271—277 (1956). State Univ., Baton Rouge, La. (USA).

[2] BERSIN, T.: diese Z. **85**, 428 (1931).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 223—225 (1956). Lab. Recherches microanalyt., Paris.

[4] DUVAL, CL.: Anal. chim. Acta **13**, 427 (1955); vgl. diese Z. **151**, 432 (1956).

Zur Bestimmung des Reinheitsgrades von Bariumthiosulfatmonohydrat wird von W. L. W. Ludekens und N. R. de Silva[1] an Stelle des von W. M. MacNevin und O. H. Kriege[2] beschriebenen maßanalytischen Verfahrens die gewichtsanalytische Methode durch Wägung als Bariumsulfat empfohlen. $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ ist auch unter tropischen Bedingungen (27° C durchschnittliche Raumtemperatur, 80—90% relative Luftfeuchtigkeit) sehr beständig. Es wird in Übereinstimmung mit MacNevin und Kriege als Standard für die Jodometrie empfohlen. — *Reinheitsbestimmung.* 120—150 mg der Probe werden in einem 400 ml-Becher in etwa 250 ml Wasser gelöst, mit 10 ml einer 5%igen $BaCl_2$-Lösung versetzt und auf etwa 80° C erwärmt. Unter ständigem Rühren fügt man tropfenweise Bromwasser hinzu (nicht mehr als 1 Tropfen/sec), bis keine weitere Fällung mehr auftritt (dazu sind etwa 30 ml einer 3%igen wäßrigen Bromlösung erforderlich). Man läßt den Niederschlag noch 2—4 Std bei 80° C stehen. Anschließend wird er in üblicher Weise filtriert, verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen stimmen die gravimetrischen Ergebnisse mit den nach der maßanalytischen Methode gefundenen Werten überein. K. Machner

Zur Bestimmung der Dichte kleiner Gasmengen haben Z. Szabó und D. Király[3] eine im chemischen Laboratorium vielseitig verwendbare Torsionswaage entwickelt. An einem gespannten Metallfaden ist ein leichter Waagebalken aus Aluminium befestigt, an dessen einem Ende ein leichter Glasballon, durch Gegengewichte ausgeglichen, hängt. Zur Beobachtung des Ausschlages durch ein Fernrohr ist auf dem Waagebalken ein dünner Quarzfaden befestigt. Die Waage ist in einem Glasgehäuse untergebracht. Das zu untersuchende Gas, bzw. die Gasgemische zum Kalibrieren durchströmen das Gehäuse, es ist also die Nernstsche Mikrowaage mit dem Archimedesschen Prinzip verbunden. Ergänzt durch eine elektromagnetische Kompensation ist die Waage zum Messen der Adsorption von Gasen verwendbar. Weiter eignet sich die Waage zu thermogravimetrischen Messungen im Vacuum sowie zu reaktionskinetischen Untersuchungen. Die Empfindlichkeit beträgt 0,02 mg, doch kann diese durch Spannen des Torsionsfadens erhöht werden. J. Plank

Die Wasserbestimmung durch dielektrische Messungen mit Hochfrequenz wird von F. Oehme[4] in einer kurzen Übersicht beschrieben. Es werden die idealen Zusammenhänge für die DK-Änderung mit dem Wassergehalt in flüssiger Phase erläutert und hierauf aufbauend Vor- und Nachteile der zum Teil bekannten Methoden bei Messungen an flüssigen und an festen Phasen sowie an Emulsionen behandelt. Auf die Heranziehung von Verlust- und von Leitfähigkeitsmessungen bei hohen Frequenzen zur Bestimmung des Wassergehaltes in leitenden Proben ist ebenfalls hingewiesen. K. Cruse

II. Analyse anorganischer Stoffe

Alkalimetalle. Nach S. A. Ring[5] können Milligrammengen *Caesium* von etwa der 10000fachen Menge Natrium und der 5fachen Menge Rubidium mit Hilfe eines Phenolmethylensulfonsäureharzes, z. B. Duolite C-3 (Chemical Process Co.,

[1] Chemist-Analyst **45**, 77 (1956). Univ. of Ceylon, Colombo 3 (Ceylon).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 767 (1953); vgl. diese Z. **146**, 452 (1955).

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 175—176 (1956) [Ungarisch] (mit dtsch. Zus. fass.) Univ. Szeged (Ungarn).

[4] Angew.Chem. **68**,457—461 (1956). Akad.Wiss. Berlin, Inst. Mikr. exp.Ther., Jena.

[5] Analyt. Chemistry **28**, 1200—1201 (1956). U.S.Naval Radiological Defense Lab., San Francisco, Calif. (USA).

Redwood City, Calif.) getrennt werden. Es gelingt, den Rubidiumgehalt des Caesiums auf etwa $2^0/_{00}$ Rb herabzusetzen. Das Verfahren ist deshalb zur Reinigung von Caesiumpräparaten geeignet. — Die vom Verf. verwendete Austauschersäule hatte bei 1,2 cm ∅ eine Länge von 80 oder 120 cm und enthielt den Austauscher in der H- oder Na-Form in der Feinheit von 20—50 mesh oder 50—200 mesh. Mit dem feiner zerriebenen Austauscher wird eine weitergehende Trennung erzielt, außerdem ist für den Erfolg entscheidend, daß die Durchlaufgeschwindigkeit möglichst klein gehalten wird (0,5 ml/min). Zu seinen Versuchen verwendete der Verf. gesättigte NaCl-Lösungen, die im Liter 8—36 mg Cs und die 2—9fache Menge Rb enthielten. Man ließ 1—2 l der Lösung durch die Säule laufen. Hierauf wurde mit 3—12 l 0,5 n NaOH-Lösung das Rubidium und anschließend mit 3—6 l 6 n Salzsäure das Caesium eluiert. In einem zweiten Durchlauf kann der Betrag der Verunreinigung des Caesiums an Rubidium weiter herabgesetzt werden, doch verbleiben immer größere Mengen an K und Na (1—2%) beim Caesium. Sie können nur durch die bekannten Fällungsmethoden des Caesiums (Jodowismutat, Silicowolframat) bis auf einen Rest von etwa 0,5% entfernt werden. K. Machner

Silber. Das Bestimmungsverfahren von Milligrammengen Silber durch Extraktionstitration mit einer 0,005% Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff kann nach V. G. Gorjušina und Je. Ja. Gajlis[1] durch Zugabe von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) wesentlich selektiver gestaltet werden. Die Extraktion des Silbers erfolgt nach Zusatz ausreichender ÄDTA-Mengen aus einer Acetatpufferlösung (p_H 4,7, Gesamtvolum 50 ml). Selbst sehr große Mengen Cu, Bi und Pb (bis zum 100000fachen der Ag-Menge) stören die Bestimmung nicht. Um den Einfluß von Au auszuschalten, genügt es, nach Zugabe der ÄDTA-Lösung 2—3 min zu kochen, wodurch das Gold zum Metall reduziert wird, das nicht mehr mit Dithizon reagiert. Die Ag-Bestimmung gelingt auf diese Art neben der 20fachen Au-Menge. Größere Au-Mengen bewirken zu niedrige Ag-Ergebnisse. A. v. Wilpert

Zur Bestimmung von Edelmetallen (Gold) mit Hilfe von Ionenaustauschern verfährt man nach A. B. Davankov und V. M. Laufer[2] wie folgt: Man gibt die zu prüfende Lösung, die 0,5—20 mg An oder Ag als Cyanokomplex (p_H 3,5) oder Au als Chlorogold(III)-säure enthält, auf die Anionenaustauschersäule auf. Die Säule (250—300 mm Höhe, 7—8 mm ∅) enthält 4—5 g eines rasch austauschenden Anionitharzes (Korngröße 0,5—0,8 mm) das durch Vorbehandlung mit 5%iger Salzsäure (bei Vorhandensein von Silber mit Schwefelsäure) in die Chlorid- bzw. Sulfatform übergeführt wird. Die Durchlaufgeschwindigkeit soll 15 ml/min nicht übersteigen. Die Vollständigkeit des Austauschers wird mit 10%iger Benzidinlösung in Essigsäure geprüft (Blaufärbung durch Au-Ionen). Die Säule darf keine Luftblasen enthalten (Auswaschen von unten). Nach der Extraktion wird das Harz getrocknet, verascht, die Asche in Bleipapier gewickelt und kupelliert, der Regulus gewogen, andere Metalle daraus mit Salpetersäure extrahiert. Bei 0,5—20 mg Au/Liter betragen die Analysenfehler 0,5—1,5% (relativ). A. v. Wilpert

Barium. *0,05 bis 12 mg Barium* können nach Untersuchungen von A. I. Cohen und L. Gordon[3] mit *Äthylendinitrilotetraacetat* und *Phthaleinpurpur (Phthaleinkomplexon)*[4] *als Indicator* spektrophotometrisch in der von R. F. Goddu und D. N.

---

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 905—907 (1956) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 788—789 (1956) [Russisch]. Chem.-technolog. (Lenin-Orden)-Mendelejev-Inst., Moskau.

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1445—1447 (1956). Univ. Syracuse 10. N. Y. (USA).

[4] Anderegg, G., H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **37**, 113 (1954); vgl. diese Z. **143**, 297 (1954).

Hume[1] angegebenen Apparatur bestimmt werden. Das Phthaleinpurpur bildet einen purpurroten Bariumkomplex. Man versetzt die mit Natronlauge neutralisierte Bariumsalzlösung mit 10 ml Pufferlösung p_H 11 (10 g NH_4Cl im Liter konz. Ammoniaklösung), verdünnt auf etwa 60 ml und titriert mit 0,0016 m Maßlösung bei 570 mμ. Bei jeder Titration muß ein Blindwert bestimmt und vom Ergebnis der Bariumtitration subtrahiert werden. In der angegebenen Verdünnung kann das Titrationsende visuell nicht mehr festgestellt werden. Für größere Ba-Mengen ist dagegen das visuelle Verfahren[2] vorzuziehen. K. Brodersen

Bor. Nach D. T. Lewis[3] kann Bor als Orthoborsäure *polarographisch* qualitativ bestimmt werden, wenn in Natriumsulfitlösung (0,2 m) mit Zusatz von Mannit (0,33 m) in üblicher Weise gearbeitet wird. Das Polarogramm weist zwei Stufen bei — 0,50 und — 1,01 V auf, die in Übereinstimmung mit Messungen von I. M. Kolthoff und C. S. Miller[4] zur polarographischen Reduktion von Schwefeldioxydlösungen als eine Reduktionsstufe des Hydrogensulfitions zu Dithionit und als weitere Reduktion des Dithionits zum Thiosulfat gedeutet werden. Da bei Zugabe von Mannit so gut wie vollständiger Umsatz in Mannitborsäure erfolgt und diese wesentlich stärker dissoziiert als schweflige Säure, ist die Hydrogensulfitionenkonzentration vom Borsäuregehalt abhängig. Allerdings macht auch die p_H-Abhängigkeit der Dissoziationsgleichgewichte erforderlich, daß quantitative Bestimmungen nur in engster Anlehnung an Eichaufnahmen gelingen können und selbstverständlich nur mit an HSO_3^--Ion freiem Natriumsulfit bzw. mit Vergleich an Blindproben. Glycerin ist als Zusatz weniger gut geeignet. 0,0001 g Borsäure sind an dem Polarogramm noch zu erkennen. K. Cruse

Cerium. M. Malínek und L. Klír[5] beschreiben ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren, das auf der Messung der Gelbfärbung beruht, die Cersalze mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer, Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) enthaltender Lösung geben. Das Verfahren ermöglicht zum Unterschied von anderen Methoden die Ce-Bestimmung auch neben großen Überschüssen an Mangan. Die Reagentien müssen in den Mindestkonzentrationen 0,02 m ÄDTA, 0,5 m NH_3 und $3 \cdot 10^{-3}$ m H_2O_2 zugegen sein. Andere Seltene Erden, Alkali-, Erdalkalimetalle, Al, Zn, Pb, Bi, Cd, As und Sb stören auch in großen Mengen nicht, wenn hinreichende Mengen ÄDTA zugegeben werden. Von Mn ist ein 50facher Überschuß ohne schädliche Wirkung. Störend wirken Sn, Ni, Co, Cu, Ti, V, Mo, besonders aber Fe. Die meisten Störmetalle lassen sich durch Elektrolyse an der Quecksilberelektrode entfernen. — *Aufstellung der Eichkurve.* Man versetzt passende Mengen schwach schwefelsaurer Cersulfatlösung (mit etwa 0,9 mg Ce/ml) mit 10 ml Ammoniaklösung und 0,5 ml 3%iger H_2O_2-Lösung, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und mißt nach 10 min die etwa 90 min beständige Farbe bei 400 mμ (Absorptionsmaximum). Die Eichkurve ist bis zur Konzentration 5 mg Ce/100 ml eine Gerade. — *Cerbestimmung in Magnesiumlegierungen.* Man löst 3 g Probe in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure, elektrolysiert nach Einstellung des p_H-Wertes unter Verwendung der Quecksilberkathode, füllt dann auf 150 ml auf und führt die Ce-Bestimmung in 50 ml wie beschrieben aus. Die Blindlösung enthält alle Reagentien mit Ausnahme von H_2O_2. Die Analysenfehler betragen etwa ± 1%. A. Kurtenacker

[1] Analyt. Chemistry **22**, 1314 (1950); vgl. diese Z. **135**, 140 (1952).

[2] Vgl. Fußnote [4] S. 296.

[3] Analyst **81**, 531—536 (1956). Weapons Res. Establ. Aldermaston, Berks. (Engl.).

[4] J. Amer. chem. Soc. **63**, 2818 (1944).

[5] Chem. Listy **50**, 1317—1320 (1956) [Tschechisch]. Akad. Wiss., Prag und Forsch. Inst. f. Metalle, Panenské Břežany (ČSR).

Trennung von Lanthaniden an Amalgamelektroden. *Europium* in Gehalten bis zu 1,6% läßt sich nach E. I. Onstott[1] aus Samarium in einer einzigen Elektrolyse auf 99,9% entfernen, wenn in einer Citratlösung und vor allem an einer Lithiumamalgam- und nicht einfach an einer Quecksilber- oder Kaliumamalgamkathode elektrolysiert wird, wobei sich eine Kontrolle des Kathodenpotentials sogar erübrigt. Vorteilhaft ist die Verwendung einer Großflächenkathode (55 cm^2), die am Boden eines 600 ml-Bechers durch eine Capillare abgelassen werden kann und die während der Elektrolyse kräftig gerührt wird (100 U/min). Als Anode dient ein 30 cm^2 großes Platinblech. Der quantitative Nachweis der Europiumabscheidung wird mit ^{152}, ^{154}Eu (γ-Strahler) als Indicator geführt. Das Amalgam wird zunächst mit Wasser, dann mit Salpetersäure (verdünnt) behandelt, Europium als Oxalat gefällt und zum Oxyd geglüht. Mittels Scintillationszähler wird der Eu-Gehalt auf $\pm$ 0,1% genau erhalten. Samarium kann anschließend aus der angesäuerten Citratlösung als Oxalat gefällt und bestimmt werden. Die Elektrolyse erfolgt am besten in einer Lösung, die 1,5—1,6 m an Lithiumcitrat, 1,5 m an Natriumacetat und mit Lithiumhydroxyd auf einen p_H-Wert von 8—10 eingestellt ist, so daß der Gesamtlithiumgehalt bei 5 m liegt. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Eu-Abscheidung von der Citratkonzentration und von der Stromdichte wird eingehend untersucht.

Nach einer weiteren Mitteilung von E. I. Onstott[2] eignen sich Amalgamkathoden vorzüglich zur elektrolytischen *Trennung von Samarium und Gadolinium sowie zur Reinigung von Europium*, wenn nur Lösung und Amalgam durch Komplexbildner bzw. geeignete Legierungspartner (hier Lithium) auf ein günstiges Verteilungsgleichgewicht abgestimmt sind. Die Elektrolyse wird, wie früher bei der elektrolytischen Trennung von Europium und Samarium beschrieben[3], mit radioaktivem Samarium verfolgt. Sie kann in citrathaltiger Lösung (0,75 m Li^+, 0,55 m Acetat, 0,25 m Citrat; 106 cm^2 Kathodenoberfläche bei 200 ml Lösung) oder ohne Citrat bei etwa p_H 5 vorgenommen werden. In citrathaltiger Lösung wird Samarium so viel schneller reduziert, daß in Lösungen mit 0,158 m Gd^{III} und 0,01 m Sm^{III} neben 0,0042 m Dy^{III} Trennfaktoren von 340—6220 beobachtet werden. Wird eine an Sm^{III} 0,44 m und an Eu^{III} 0,0066 m Lösung (0,90 m Citrat, etwa 3,3 m Li^+, etwa 1,5 m Acetat enthaltend, etwa p_H 8,2—9,7) bei einem Kathodenpotential von 2,8—2,9 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode elektrolysiert, so wird Europium quantitativ neben wenig Samarium abgeschieden. Durch wiederholte Elektrolyse des zersetzten Amalgams bis zu einem Kathodenpotential von 2,05 V wird vollständige Reinigung (99,9% Eu_2O_3) erreicht. K. Cruse

Zinn wird mikrokristalloskopisch als $(NH_4)_2SnCl_6$ von R. K. Korabelnik[4] bei einer Grenzverdünnung von 1:20000 (Erfassungsgrenze 0,05 μg) nachgewiesen. — *Arbeitsweise.* Auf einen Objektträger bringt man einen Tropfen einer salzsauren Lösung von Sn_4^+ (Sn^{2+} wird mit etwas H_2O_2 oxydiert) und 1 Tropfen 2 n NH_3-Lösung; tritt eine Trübung auf, so ist 1 Tropfen 2 n Salzsäure zuzusetzen. Man erwärmt leicht, bis sich ein kleiner Salzrand bildet, und kühlt dann ab. Nach 2 min erscheinen durchsichtige, farblose, oktaedrische Kristalle. — Es stören nicht: K, Na, Mg, Ba, Ca, Sr, Fe^{II}, Fe^{III}, Zn, Al, Cr^{III}, Co, Ni, Mn, Pb, Ag, Hg, Cu, Cd, Bi, Sb, As, Ti, V, Mo und W; Sn kann auch aus Lösungen nachgewiesen werden, die ein Gemisch dieser Kationen enthalten. W. Böhm

[1] J. Amer. chem. Soc. **77**, 2129—2132 (1955). Scient. Lab., Los Alamos, New Mexiko (USA).

[2] J. Amer. chem. Soc. **78**, 2070—2076 (1956). Univ. Los Alamos, New Mex. (USA).

[3] Vgl. das vorstehende Ref.

[4] Zavodskaja Laborat. **22**, 1297 (1956). [Russisch]. Stahl-Inst. Moskau.

Titan. Nach K. Motojima[1] können Mikromengen Titan (3—50 μg Ti) bestimmt werden, indem man den mit *8-Hydroxychinaldin* bei p_H 5—6 erzeugten Komplex mit Chloroform extrahiert und seine Absorption bei 380 mμ mißt. Die Eichkurve verläuft in dem angegebenen Bereich fast linear. Ziemlich große Mengen Alkali, Ammonium, Ca und Mg in Form von Acetat, Chlorid, Nitrat und Sulfat und $<$ 10 mg Al stören nicht. Tartrat veranlaßt ein zu niedriges Ergebnis. Metalle wie Bi, Co, Cu, Fe, Ni, V und Zr, die chloroformlösliche Chelate bilden, stören. Bis zu 100 μg Fe können dagegen gleichzeitig mit Ti bestimmt werden, wenn man die Absorption bei 380 und bei 580 mμ mißt. Der Fe-Komplex absorbiert unter Einhaltung des Beerschen Gesetzes bei 380 und 580 mμ, während der Ti-Komplex bei 380 mμ absorbiert. Die Berechnung erfolgt nach den Gleichungen:

$$C_{Fe} = A_{580}/a_{580}^{Fe} \text{ und } C_{Ti} = (a_{580}^{Fe} \cdot A_{380} - a_{380}^{Fe} \cdot A_{580})/a_{580}^{Ti} \cdot a_{580}^{Fe},$$

wobei C_{Fe} und C_{Ti} die vorhandenen Mengen Fe und Ti in μg, A die jeweils gemessenen Extinktionen und a die Extinktions-Koeffizienten, d. h. die für 1 μg Substanz erhaltenen Extinktionswerte, bedeuten. Der Fehler liegt meist bei $<$ 1 μg. — *Arbeitsweise.* 35 ml angesäuerte Ti-Lösung mit höchstens 50 μg Ti werden mit 3 ml 1%iger essigsaurer 8-Hydroxychinaldinlösung und mit so viel 2 n Ammoniak und 2 n Ammoniumacetatlösung versetzt, daß ein p_H-Wert von 5,3 $\pm$ 0,2 erreicht wird. Man bringt die Lösung nun in einen Schütteltrichter, füllt auf 50 ml mit Wasser auf und extrahiert durch 1 min langes Schütteln mit genau 10 ml Chloroform. Die Chloroformschicht schüttelt man nach dem Ablassen mit 1 g wasserfreiem Na_2SO_4 und mißt die Absorption bei 380 mμ bzw. bei gleichzeitiger Bestimmung von Fe auch noch bei 580 mμ. Die Auswertung geschieht mit Hilfe einer Eichkurve. Bei gleichzeitiger Fe-Bestimmung müssen vorher die Absorptionswerte für 1 μg jeder Substanz bestimmt werden.

K. Motojima und H. Hashitani[2] führen *die spektrophotometrische Bestimmung von gleichzeitig anwesenden Mikromengen Eisen, Titan und Aluminium* (je 3—50 μg) entsprechend der im vorstehenden Referat für Fe und Ti gegebenen Vorschrift durch. Al bleibt dabei in der wäßrigen Phase zurück und kann mit Oxin bei p_H 5,0 $\pm$ 0,2 in das Chelat übergeführt werden. Nach Extraktion mit Chloroform wird dessen Extraktion bei 390 mμ gegen eine Blindprobe gemessen. Die Auswertung geschieht mit Hilfe einer Eichkurve. Geringe Fe Verunreinigungen können durch Messung der Absorption bei 470 mμ festgestellt werden. Verhältnismäßig große Mengen Alkali, NH_4, Ca und Mg als Acetate, Chloride, Nitrate oder Sulfate stören nicht. Tartrat, Fluorid und Metalle, die lösliche Chelate mit 8-Hydroxychinaldin und Oxin bilden, stören. Der maximale Fehler für Al beträgt etwa 4%. — *Arbeitsweise.* Nach Extraktion von Fe und Ti durch Chloroform (vgl. vorst. Ref.) wäscht man die wäßrige, aluminiumhaltige Phase noch 3 mal durch 30 sec langes Schütteln mit je 10 ml Chloroform, behandelt mit 3 ml 2 n Schwefelsäure, erhitzt auf dem Wasserbad, um das restliche Chloroform zu zerstören und dampft auf 35 ml ein. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 3 ml 1%iger essigsaurer Oxinlösung (2 g Oxin + 5 ml Eisessig auf 200 ml mit Wasser verdünnt) und stellt durch Zugabe von 2 n Ammoniumacetatlösung einen p_H-Wert von 5,0 $\pm$ 0,2 ein. Die auf 50 ml aufgefüllte Lösung wird dann zur Extraktion des Chelats 1 min mit 10 ml Chloroform geschüttelt. Die Absorption des Chelats bestimmt man bei 390 mμ gegen eine Blindprobe und wertet mit Hilfe einer Eichkurve aus. Hildegard Pluskal

UR-Spektren von Phosphiten und Hypophosphiten. Die an Kaliumbromidpreßlingen gemessenen UR-Spektren von Phosphiten und Hypophosphiten zeigen

[1] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 455—458 (1956). Ritsumeikan Univ., Kyoto (Japan).
[2] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 458—460 (1956).

nach Cl. Duval und J. Lecomte[1] gegenüber den an wäßrigen Lösungen gemessenen Raman-Spektren eine größere Anzahl von Banden, besonders im Bereich von 700 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1}. Zur Deutung der Spektren, die an 15 Hypophosphiten und 6 Phosphiten mit den Perkin-Elmer-Spektrometern 21, 112 und 12 C (Natriumchlorid-, Cäsiumbromid- und Lithiumfluoridoptik) gemessen wurden, stellen die Verff. Symmetriebetrachtungen an. Dabei ergibt sich für den Übergang vom hochsymmetrischen Orthophosphat-Ion zum niedersymmetrischen Phosphit- bzw. Hypophosphit-Ion folgendes Entartungsschema (die angegebenen Frequenzen sind Mittelwerte und hängen vom jeweiligen Kation ab):

Ion	(Freqenz) (cm^{-1})									
PO_4^{3-}	420		560			939	1050			
	2-fach entartet		3-fach entartet			einfach entartet	3-fach entartet			
PO_3H^{2-}	460	500	560	575	1120	990	1030	1050	2300	
$PO_2H_2^-$	460	920	590	1080	1150	1150	820	2300	2400	

Dieses Schema läßt eine Bandengruppe der Phosphitspektren bei 610 cm^{-1} ungeklärt. Die Spektren zeigen ferner die Absorptionsbanden von Kristallwasser, deren Lage von der Bindungsfestigkeit des Wassers abhängt (3170—3400 cm^{-1}).

H. Specker

Die maßanalytische Bestimmung von Phosphit, Arsenit, Antimonit, Sulfit und Thiosulfat mit alkalischer Permanganatlösung wird von I. M. Issa und R. M. Issa[2] in Gegenwart von Tellursäure durchgeführt (Tellursäure sichert die quantitative Reduktion des Permanganats zur vierwertigen Manganstufe; das Mangandioxyd wird in Lösung gehalten und dadurch wird die katalytische Zersetzung von Permanganat verhindert)[3]. Das überschüssige Permanganat wird in saurem Medium unter Verwendung von Eisen(II)-maßlösung zurückbestimmt. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 25 ml 0,1 n bzw. 0,01 n $KMnO_4$-Lösung mit 0,2 g Tellursäure und so viel 5 n Natronlauge, daß die Endlösung 0,1 n bis 2 n an NaOH ist. Hierauf fügt man unter ständigem Rühren 5 ml der annähernd 0,1 n bzw. 0,01 n Probelösung zu, läßt 3—5 min stehen (bei der Bestimmung von Phosphit 15 min) und gießt dann in 50 ml einer eisgekühlten 0,1 n bzw. 0,01 n Lösung von Eisen(II)-ammoniumsulfat, die 3 n schwefelsauer ist. Nach Zugabe von Phosphorsäure wird mit 0,1 n bzw. 0,01 n $KMnO_4$-Lösung zu Ende titriert. K. Machner

Phosphat. J. A. Grande und J. Beukenkamp[4] geben eine vervollkommnete Methode der Harzaustauscher-Chromatographie von Phosphaten an, die sich dadurch von der früher[5] beschriebenen unterscheidet, daß die Elution nicht diskontinuierlich mit fortlaufend konzentrierteren KCl-Lösungen vorgenommen wird,

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 454—457 Lab. rech. micro-analyt. und Lab. rech. phys., Paris (Frankreich).

[2] Chemist-Analyst **45**, 62—65 (1956). Cairo-Univ., Cairo, Giza (Ägypten).

[3] Vgl. u. a. I. M. Issa und R. M. Issa, Chemist-Analyst **45**, 16, 40 (1956); vgl. diese Z. **153**, 214 (1957); **155**, 368 (1957).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1497—1498 (1956). Colgate-Palmolive Co., Jersey City, N. J. (USA).

[5] Beukenkamp, J., W. Rieman III and S. Lindenbaum: Analyt. Chemistry **26**, 505 (1954); Lindenbaum, S., T. V. Peters jr. und W. Rieman III: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 530 (1954); Peters jr., T. V., und W. Rieman III: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 131 (1956); vgl. diese Z. **146**, 366 (1955); **148**, 224 (1955/56); **153**, 209 (1956).

sondern daß dabei die KCl-Konzentration kontinuierlich steigt („Gradient-Elutions-Chromatographie"). Der Vorteil liegt u. a. in einem beträchtlichen Zeitersparnis und darin, daß die sonst häufig beobachtete Schwanzbildung bei Triphosphat unterbleibt. — *Ausführung.* Der verwendete Apparat ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben. Das Vorratsgefäß enthält 16 Liter 1,0 m KCl-Lösung, denen 100 ml Acetatpuffer (0,8 m Kaliumacetatlösung, mit Essigsäure auf p_H 5,0 gebracht) zugefügt werden. Die 1 Liter fassende Mischflasche ist zunächst mit 1 l Wasser gefüllt. Auf die Austauschersäule mit dem Harz AG-1X8 in der Chloridform[1] werden 5—20 ml der zu untersuchenden Phosphatlösung mit 2,5—4,5 mg P aufgegeben und durch Öffnen von Hahn *3* so weit abfließen gelassen, daß das Harz mit der Flüssigkeit gerade bedeckt ist. Dann gibt man auf das Mischgefäß einen so großen Druck, das bei geöffnetem Hahn *1* kein Eluent ausfließt. Ebenso wird auf die Säule ein so hoher Druck gegeben, daß keine Lösung durch den geöffneten Hahn *2* fließt. Man öffnet dann Hahn *3* und stellt auf eine Fließgeschwindigkeit von 5,7—6,1 ml/min ein. Der Magnetrührer in dem Mischgefäß wird in Bewegung gesetzt und es werden Fraktionen von je etwa 22 ml (2 Füllungen der Siphonpipette) in 100 ml-Kolben aufgefangen. Die Phosphatbestimmung in den einzelnen Fraktionen erfolgt nach Hydrolyse der Polyphosphate colorimetrisch[1]. Bei der Analyse eines Gemisches, das je etwa 20% Ortho-, Pyro-, Tri-, Tetraphosphate und Trimetaphosphat enthielt, betrug der mittlere absolute Fehler etwa 0,5% für jeden Bestandteil. W. Dewald

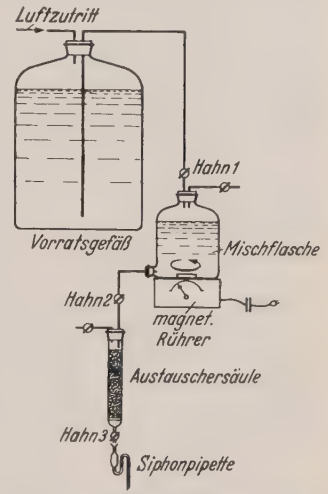

Abb. 1. Vorrichtung zur Gradient-Elutionschromatographie von Phosphaten nach Grande und Beukenkamp

Mit der Abtrennung des Phosphat-Ions von den Kationen Fe, Al und Ca mittels Anionit (Anionenaustauscher) befassen sich Ju. V. Moračevskij, M. N. Zvereva und A. A. Kuznecova[2]. Sie untersuchen die Adsorption von Phosphorsäure durch die Anionite PE-9 und EDE-10 in der Chloridform aus Salzsäurelösungen verschiedener Konzentration und finden, daß aus 6—0,5 n Salzsäurelösungen keine Adsorption der Phosphorsäure erfolgt, daß sie dagegen aus 0,25—0,1 n Lösungen vollständig zurückgehalten wird. Aus 0,25 n Salzsäurelösung adsorbierte Phosphorsäure kann mit 75 ml Wasser, aus 0,1 n Lösung adsorbierte mit 400 ml Wasser gewaschen werden, ohne daß sie in das Filtrat geht. Zum Auswaschen von Al, Fe und Ca, die mechanisch vom Anionit zurückgehalten werden, sind 150—200 ml Wasser erforderlich. Zur Eluierung der Phosphorsäure sind 75 ml 2 n Salzsäure ausreichend. Die Fehler der Bestimmung von Fe, Al, Ca und Phosphorsäure nach der durchgeführten Trennung mittels Anionit übersteigen nicht die üblichen Analysenfehler. — *Arbeitsweise.* Man bereitet 50 ml einer 0,1 n salzsauren Lösung, die nicht mehr als 0,1 g Phosphation und 0,1 g Fe, Al und Ca enthält, und filtriert die Lösung durch eine Anionitsäule aus PE-9 oder EDE-10 in der Cl^--Form (Durchmesser 1 cm, Höhe 15—18 cm) bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 1—2 ml/min. Man wäscht die

[1] Vgl. Fußnote [5] S. 300.

[2] Zavodskaja Laborat. 22, 1170—1171 (1956) [Russisch]. Staatl. Univ. Leningrad.

Säule mit 200 ml Wasser und bestimmt im Filtrat die Kationen; das Phosphation wird mit 100 ml 2 n Salzsäure herausgelöst und im Eluat bestimmt. W. Böhm

Die potentiometrische Mikrotitration von Antimon mit Permanganat in alkalischer Lösung nach einer Vorschrift von O. Tomiček, O. Procke und P. Pavelka[1] ist von I. M. Issa und I. M. el Sherif früher[2] auf Verdünnungen bis 0,001108 n angewendet worden. Jetzt beschreiben I. M. Issa und I. M. el Sherif[3] die Antimonbestimmung in noch geringeren Konzentrationen. Wesentlich ist die Einhaltung einer geringen Laugenkonzentration (0,1 n). Als Titrationslösung dient 0,0002 n $KMnO_4$-Lösung. Unter Verwendung von doppelt destilliertem Wasser können noch 3 μg Sb mit einem Fehler von $< 5\%$ bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* 0,5—10 ml 0,0001 m Sb^{III}-Lösung werden mit 1 n Natronlauge bis zur 0,1 n Konzentration an freiem Alkali versetzt. Dann fügt man 0,1 g Tellursäure hinzu und titriert mit 0,0002 n $KMnO_4$-Lösung unter Verwendung der von A. M. Amin, I. M. Issa und R. M. Issa[4] beschriebenen potentiometrischen Titrationsanordnung.
Hildegard Pluskal

Wismut. *Zur Bestimmung kleiner Mengen von Wismut* gibt V. J. Moore[5] eine Methode an. In Übereinstimmung mit Beobachtungen von Young[6] wird wenig Wismut bei der Elektrolyse einer Kupfersalzlösung quantitativ an der Kathode abgeschieden, während aus Cu-freien Lösungen das Wismut nur unvollständig fällt. Man muß daher zu Proben, die kein Kupfer enthalten, eine definierte Menge Kupfer zusetzen, die etwa 50mal größer ist als die zu bestimmende Wismutmenge. Der Verf. konnte mit seiner Methode Wismutgehalte von 0,0003 bis 0,18% in Kupferkonzentraten auf $\pm$ 2—5% genau bestimmen. — *Ausführung.* Man läßt 1 g der Probe zur Zerstörung der Sulfide mit einer 1 : 1-Mischung aus 2 ml Brom und 2 ml konz. Essigsäure in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben stehen. Nach 5 min versetzt man mit 10 ml konz. Salpetersäure und nach weiteren 5 min mit 5 ml konz. Schwefelsäure. Man erhitzt 5 min lang unter Nebelbildung, versetzt nochmals mit Salpeter- und Schwefelsäure und erhitzt weitere 5 min lang. Nach dem Abkühlen fügt man 30 ml 10%ige Salpetersäure zu, kocht auf, filtriert und wäscht den unlöslichen Rückstand. Im Filtrat wird bei 2 A elektrolysiert bis die Abscheidung beendet ist. Man fügt anschließend 0,05 g Kupfer als Kupfernitratlösung zu und elektrolysiert 5 min weiter. Die abgeschiedenen Metalle löst man in einem 250 ml-Becherglas mit konz. Salpetersäure von der Elektrode, wäscht diese nach Entfernung und versetzt die Lösung mit 10 ml 1%iger Eisen(III)-nitratlösung und einem Überschuß an Ammoniak. Nach 10 min langem Aufkochen hält man weitere 10 min lang heiß, filtriert und wäscht den Kupfertetramminkomplex mit einer Mischung aus Ammoniak-Ammoniumnitrat-Ammoniumcarbonat aus. Die Hydroxyde löst man in 10%iger Schwefelsäure in der Hitze, versetzt die Lösung mit 10 ml 50%iger Kaliumjodidlösung, entfernt das gebildete Jod mit 0,5%iger schwefliger Säure, fügt 5 Tropfen schweflige Säure im Überschuß zu, kocht 10 min lang, filtriert, wäscht das ggf. ausgefallene Selen und Tellur und fügt 5 ml 10%iger Natriumhypophosphitlösung zur Entfernung der Jodfarbe zu. Die entstehende Lösung ist vom Wismutjodidkomplex gelbgefärbt. Man verdünnt auf 100 ml und colorimetriert mit einem Violettfilter gegen eine gleichbehandelte Wismutlösung bekannten Gehaltes.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **11**, 449 (1939).
[2] Anal. chim. Acta. Im Druck.
[3] Chemist-Analyst **45**, 78 (1956). Universität Cairo, Giza (Ägypten).
[4] Chemist-Analyst **43**, 61 (1954); vgl. diese Z. **147**, 133 (1955).
[5] Analyst **81**, 555—556 (1956). Roan Antelope Copper Mines Ltd., Luanshya (Nord-Rhodesien).
[6] R. S. Young, Indust. Inorg. Analysis, London (1953), Seite 95.

Zur Abtrennung kleiner Mengen Wismut von kleinen Mengen von Blei eignet sich nach V. J. Moore[1] die Mitfällung des Wismut an Kupfer(II)-sulfid aus 2 n salzsaurer Lösung. Das Blei bleibt unter diesen Bedingungen im Filtrat und kann dort aus schwach essigsaurer Lösung als Chromat gefällt und mit Diphenylcarbazid colorimetrisch bestimmt werden. In Gegenwart von 0,5 mg (2 mg) Bi lassen sich 0,1—0,3 mg Pb auf ±3% (±10%) genau bestimmen. — Die Trennung Wismut-Blei gelingt dagegen nicht durch Fällung des Bleis als Chromat in Gegenwart von Citronensäure (mit dem Bi bleiben etwa 20% des Bleis in Lösung); ebensowenig gelingt die Trennung elektrolytisch oder durch doppelte Extraktion mit Dithizon.

K. Brodersen

Der Nachweis geringer Vanadium(V)-mengen mittels Guajacol ist nach Z. Jarabin und B. Csiszár[2] darum möglich, weil Vanadium (V) die Oxydation von Guajacol durch Ammoniumperoxydisulfat zu rotem Chinon katalysiert. Die Reaktion ist ziemlich spezifisch, es stören aber Eisen, Cerium (IV), Gold (III), viel Kupfer, Salpetersäure sowie Wasserstoffperoxyd. Eisen kann durch Phosphorsäure getarnt werden. Zur Ausführung des Nachweises wird 1 ml einer wenigstens 5 μg Vanadium enthaltenden Lösung verwendet. Sie kann allenfalls neben anderen Ionen bis zu 20 mg Eisen enthalten, muß aber frei sein von Gold und Cerium (IV). Man versetzt die Lösung mit 2 ml 20%iger Phosphorsäure, 1 ml 5%iger methanolischer Guajacollösung und 1 ml 10%iger Ammoniumperoxydisulfatlösung. Bei Anwesenheit von wenigstens 5 μg Vanadium erscheint die orangerote Farbe sofort. Eine erst nach 2—3 min auftretende Färbung rührt von Eisen her. J. Plank

Uran. *Neue Untersuchungen zur polarographischen Bestimmung von Uran* werden von H. I. Shalgosky[3] mitgeteilt. Entgegen den Beobachtungen von D. I. Legge[4] wird festgestellt, daß in schwefelsaurer Tartratlösung und in schwefelsaurer Oxalatlösung durchaus vergleichbare Empfindlichkeiten erreicht werden (die Diffusionsstromkonstanten werden zu 2,66 bzw. 2,31 erhalten), es wird aber eine empfindliche Abhängigkeit der Messungen von der Schwefelsäurekonzentration beobachtet, die sich sehr nachteilig auswirken kann, wenn zur Vorbereitung der Analysenprobe mit Schwefelsäure abgeraucht wird. Zur Eliminierung dieser Fehlerquelle wird folgende *Arbeitsvorschrift* gegeben: Die Lösung der Probe in Überchlorsäure, die kein Molybdän enthalten soll, wird bis auf 0,1 ml eingedampft und mit 0,4 ml 60%iger Überchlorsäure versetzt. Mit 2 ml Wasser in ein 5 ml-Gefäß übergeführt werden 0,5 ml Dinatriumtartratlösung (12 g Dihydrat, 0,293 g Natriumchlorid und 10 ml 0,1%ige Proteose-Peptonlösung in 100 ml) zugefügt und erst nach 2 min 1,0 ml 5 m Schwefelsäure. Man füllt auf, mischt, behandelt mit Stickstoff und polarographiert anschließend von 0 bis —0,6 V gegen die Hg-Bodenanode. Die Stufe bei $E_{1/2} = -0{,}35$ V wird gemessen und mit Eichaufnahmen verglichen. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt ± 1,5% maximale Abweichung bei 100 μg Uran, bei 10 μg ± 3%. Die Nachweisgrenze liegt bei 2 μg Uran. Die Ergebnisse sind eingehend diskutiert.

K. Cruse

A. Bacon und G. W. C. Milner[5] haben die Bedingungen untersucht, unter denen die *Urangehalte von Oxyden und Metallen mit höchster Genauigkeit spektralphotometrisch*

[1] Analyst **81**, 553—554 (1956). Roan Antelope Copper Mines Ltd., Luanshya (Nord Rhodesien).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 173—175 (1956) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Debrecen (Ungarn).

[3] Analyst **81**, 512—518 (1956). Atomic Energy Authority, Woolwich (England).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1617 (1954); vgl. diese Z. **147**, 136 (1955).

[5] Analyst **81**, 456—469 (1956). Atomic Energy Res. Establishment, Harwell, Didcot, Berks. (England).

bestimmt werden können. Im Zusammenhang mit einem früheren Bericht der gleichen Autoren[1] werden zahlreiche Einflußgrößen bei der differentialspektralphotometrischen Bestimmung des Urans in stark schwefelsauren Lösungen ausführlich erörtert, z. B. der Einfluß der Schichtdicken- und Durchlässigkeitsdifferenzen der Küvetten, die Konzentration der Vergleichsstandards, die Abweichungen vom Beerschen Gesetz und ihre Messung, die Genauigkeit der Eichfaktorbestimmung in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Eich- und Vergleichslösungen usw. Die Aussagen sind zum Teil von allgemeiner Gültigkeit für spektralphotometrische Konzentrationsbestimmungen. Sie führen zu Arbeitsvorschriften, die im Routinebetrieb nicht zu aufwendig sind und deren Ergebnisse mindestens die Genauigkeit volumetrischer und gravimetrischer Analysen erreichen. Über die Einzelheiten des Verfahrens und über die umfangreichen mathematischen Ableitungen unterrichte man sich an Hand des Originals. H. Specker

Fluor. E. A. Peregud und B. S. Bojkina[2] zersetzen die zu untersuchende Substanz im Quarzrohr bei 1200° C, fangen das gasförmige SiF_4 auf und bestimmen nun (zum Unterschied von anderen Verfahren) nicht das F-Ion, sondern das Silicium colorimetrisch, woraus sich der Fluorgehalt errechnen läßt. — Zur *Ausführung* wird ein Mars-Röhrenofen verwandt; die Gase werden in 2 Poleža-jev-Absorbern aufgefangen, die mit je 5 ml dest. Wasser beschickt sind. Ihnen ist noch eine Gaswaschflasche mit 5%iger KOH-Lösung vorgeschaltet, um etwa entwickelten Fluorwasserstoff zurückzuhalten. Ein Aspirator leitet einen langsamen Luftstrom (2 l/Std), hindurch. Das kalte Röhrenende wird ab und zu in die heiße Zone eingeschoben, um kondensiertes SiF_4 zu vertreiben. Nach dem Verbrennen werden die Absorptionsgefäße entleert, der Inhalt zur Marke aufgefüllt und je 4 ml davon entnommen, denen je 0,1 ml Ammoniummolybdatlösung (18,8 g in Wasser gelöst, mit 80 ml 10 n H_2SO_4 und Wasser auf 250 ml aufgefüllt), zugegeben wird. Nach 5 min werden die gelben Lösungen mit je 1 ml 5%iger Weinsäurelösung und 0,1 ml 1%iger wäßriger Ascorbinsäurelösung versetzt und nach weiteren 20 min die blauen Lösungen mit Hinzuziehung von Vergleichslösungen (aus chem. reinem Na_2SiO_3, 0,01 mg Si je Milliliter) colorimetriert (die Vergleichslösungen halten sich 7—8 Tage). Nach den mitgeteilten Beleganalysen von 6 organischen F-Verbindungen wurde der Fluorgehalt zu 91 bis 100% bei Einwaagen von 0,05 bis 2 mg wiedergefunden. Die Empfindlichkeit beträgt 0,5 μg Si in 5 ml Lösung. Die Färbung befolgt das Beersche Gesetz. Wein- und Ascorbinsäure verhüten den störenden Einfluß von P und As. A. v. Wilpert

Zur Trennung und Bestimmung von Fluoriden in radioaktiven Substanzen übertragen J. E. Lee jr., J. H. Edgerton und M. T. Kelley[3] die von J. C. Warf, W. D. Cline und R. D. Tevebaugh[4] entwickelte pyrohydrolytische Methode in den Halbmikromaßstab und titrieren anschließend die F^--Ionen spektrophotometrisch mit Thoriumnitratlösung. Die Zersetzung der Substanz erfolgt durch überhitzten Wasserdampf, der durch einen auf 1100° C erhitzten Ofen geleitet wird. Gegebenenfalls wird der Probe Al_2O_3 zur rascheren Zersetzung zugemischt. Der durch Hydrolyse entstandene Fluorwasserstoff wird gleichzeitig unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Destillat wird mit Salzsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert, Pufferlösung (Monochloressigsäure + Natronlauge) und Alizarinrot S als Indicator

[1] Bacon, A., and G. W. C. Milner: A.E.R.E. Report C/R 1637, Harwell 1955.

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 287—288 (1956) [Russisch]. Inst. Arbeitshyg., Berufserkrank.

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1441—1443 (1956). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 342 (1954); vgl. diese Z. **144**, 393 (1955).

zugegeben und auf etwa 200 ml verdünnt. Während der Titration wird die Lösung dauernd vom Titrationsgefäß in die Zelle des Beckman-Spektrophotometers und zurück gepumpt und die Absorption laufend bei 525 mμ gemessen. Beim Äquivalenzpunkt tritt die größte Änderung auf. Die Fehler betragen bei 2,5—15 mg F etwa 3%. G. Denk

Zur coulometrischen Titration von Mangan, Chrom und Vanadium (als Permanganat, Dichromat bzw. Vanadat) mit potentiometrischer Endpunktsanzeige verwendet J. S. Hetman[1] in Anlehnung an W. Oelsen, N. C. Haase und G. Graue[2] als Stromquelle zur Erzeugung von Eisen(II)-ionen die innere Elektrolyse. In 200 ml Schwefelsäure (5%ig) werden 1 g Eisen(III)-sulfat und die Probe, z. B. Kaliumpermanganat, aufgenommen; zu einem bekannten Zeitpunkt wird eine Platinnetzanode sowie eine durch Collodiummembran getrennt in 5%iger Schwefelsäure befindliche Zinkkathode eingesetzt. Das Element, über ein Amperemeter kurz geschlossen, liefert dann den durch die Eintauchtiefe des Zinkstabs regelbaren Stromfluß von 20—100 mA, der so lange aufrecht erhalten wird, bis an einer Platinhilfselektrode (gegen ein gesätt. Kalomelelektrode geschaltet) der potentiometrische Endpunkt angezeigt wird. — Das Verfahren ist zur *Chrombestimmung* im Mikro- und im Makro-Versuch geeignet, wenn zur Verbesserung der Endpunktsanzeige ein Zusatz von 10 ml Phosphorsäure (D 1,7) erfolgt. Zur Stahlanalyse wird mit Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst, abgeraucht (5 min), mit 10 ml 5%iger Silbersulfatlösung und 5 g Ammoniumpersulfat 10 min gekocht und weitere 10 min nach Zusatz von 5 ml verd. Salzsäure (1 + 3). Aliquote Teile dieser Lösung werden nach entsprechender Verdünnung und Phosphorsäurezusatz coulometriert. Ist Vanadium zugegen, so wird an Stelle des Kochens mit Salzsäure Permanganat mit Oxalsäure (0,25 n) entfernt. *Zur Vanadiumbestimmung* (Halbmikro- und Makro-Analyse) wird die mit Schwefelsäure und Salpetersäure gelöste Probe vollkommen abgeraucht, im Sieden mit 0,25 n Permanganatlösung oxydiert. Überschußpermanganat wird mit gesättigter Eisen(II)-sulfatlösung entfernt, es wird abgekühlt, erneut ein Überschuß von 1—2 ml Permanganatlösung zugesetzt, ferner 1 g Eisen(III)-sulfat und dann das Permanganat mit potentiometrischer Endpunktsanzeige mit Oxalsäure entfernt. Sind Chrom und Vanadium vorhanden, so erfolgt zweckmäßig erst die Bestimmung ihres Gesamtgehalts und getrennt der des Vanadiums. Chrom- und Vanadiumgehalte zwischen 0,01 bzw. 0,03 und 1,3 bzw 4,6% werden zuverlässig erfaßt. K. Cruse

Permanganatreduktion an der Hg-Tropfelektrode. I. M. Issa, S. E. Khalafalla und R. M. Issa[3] berichten über eingehende Versuche zum polarographischen Verhalten des Permanganat-Ions an der Tropfkathode. Es wird nicht allein über den gesamten p_H-Bereich von 1—12 in gepufferter und in ungepufferter Lösung, sondern auch in verschiedenen Leitsalzlösungen (KCl, $BaCl_2$, $Ba[NO_3]_2$) polarographiert (t = 3,02 sec, m = 1,554 mg/sec bei offenem Stromkreis in 0,1 m KCl-Lösung bei 25° C). Überall treten nach Entfernen von gelöstem Sauerstoff Doppelstufen auf, deren Reaktionen diskutiert werden. Wird um den Grundstrom korrigiert, so werden in saurer (0,2 n Schwefelsäure), in neutraler (0,1 m KCl-Lösung), in alkalischer (0,1 m KCl + 0,01 m NaOH) und in auf p_H = 12 gepufferter Lösung (Phosphatpuffer) für $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3} m Lösungen der Konzentration direkt proportionale Diffusionsströme erhalten. Die Diffusionsstromkonstanten sind je nach Mechanismus der Reduktion und je nach verwendeter Leitsalzlösung verschieden. K. Cruse

[1] Analyst **81**, 543—548 (1956). Ruston & Hornsby Ltd., Lincoln (England).

[2] Angew. Chem. **64**, 76 (1952); vgl. diese Z. **140**, 283 (1953).

[3] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **75**, 1031—1042 (1956). Cairo Univ., Giza (Ägypten).

Eisen. L. Sommer und Z. Kolařík[1] berichten über *die Anwendbarkeit von Triphenylmethanfarbstoffen als komplexometrischen Indicatoren für die Eisen(III)-titration.* Die Farbstoffe *Eriochromcyanin R* (I) und *Chromazurol S* (II) geben bei der Eisentitration (p_H 2—3) mit Äthylendiamintetraacetatlösung (ÄDTA-Lösung) sehr scharfe Farbumschläge von Violett (I) bzw. Blau (II) nach Orange und die Titrationsergebnisse sind gut reproduzierbar. Bei *Aluminon* erfolgt der Farbübergang allmählich, bei *Eriochromgeranol R* stellen sich die Gleichgewichte langsam ein, bei *Trinaphthylmethanfarbstoffen* ist der Farbübergang nicht zu erkennen. Der bestgeeignete Indicator zur Eisentitration ist I, aber auch dieser ist weniger selektiv als die früher untersuchte Kojisäure[2]. Die Titration wird durch sehr viele Metallionen gestört. Ohne wesentliche Störung verläuft die Eisenbestimmung in Gegenwart von Al^{3+}, Ce^{3+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, UO_2^{2+}, NH_4^+. In Gegenwart von Ti^{4+} oder Ce^{3+} kann man bei p_H 1,2 titrieren. — *Ausführung.* Man neutralisiert 20—30 ml der Eisenlösung (die 5—20 mg Fe enthält) mit Ammoniak oder Natriumacetatlösung, fügt 10—20 ml Pufferlösung (p_H 2—3) und 5 Tropfen 0,5%iger wäßriger Lösung von I für je 20 ml Lösung zu, erwärmt auf 60° C (in Gegenwart von Co^{2+} auf 95° C) und titriert mit 0,01—0,05 m ÄDTA-Lösung auf Hellorange.

A. Kurtenacker

L. Jankovits[3] führt *die maßanalytische Bestimmung von Eisen(III)-ionen* durch Titration mit *Tripolyphosphat*lösung bei p_H 2—2,5 aus[4]. Tripolyphosphat wird durch Schmelzen und längeres Erhitzen von 51 g Natriumhexametaphosphat und 133 g Natriumpyrophosphat erhalten. Als Maßlösung dient eine 0,01 m Lösung, als Indicator Variaminblau; titriert wird auf farblos. Konzentriertere Maßlösungen können nicht verwendet werden, weil Zersetzung eintritt und die Zusammensetzung der entstehenden Komplexe veränderlich ist. Die Maßlösung wird tropfenweise zugegeben, um der Komplexbildungszeit zu genügen. Mit Ausnahme der Alkali-Ionen stören beinahe alle Metall-Ionen. Das Titrationsverfahren wird an Stelle des viel kostspieligeren komplexometrischen Verfahrens empfohlen.

J. Plank

Kobalt, Nickel. J. Martínek und V. Hovorka[5] beschreiben ein *colorimetrisches Bestimmungsverfahren für Kobalt*, das auf der Bildung des Kobalt(III)-komplexes mit *α-Furilmonoxim* bei p_H 8—9 beruht. In Lösungen mit Kobaltmengen bis zu 200 μg Co erreicht die gelbe bis orangerote Lösung in etwa 10 min ihr Farbmaximum. Beim folgenden Ansäuern auf p_H 1—2 bleibt der einmal gebildete Kobaltkomplex unverändert, während etwa gleichzeitig vorhandene Komplexe von Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} usw. schon bei p_H 3 –4 zerfallen. Der Kobaltkomplex kann aus der sauren Lösung durch eine Reihe von organischen Lösungsmitteln ($CHCl_3$, $CHCl_2 \cdot CH_2Cl$, $C_2H_4Cl_2$, C_6H_5Br) ausgeschüttelt werden [CCl_4, $C_6H_4(CH_3)_2$, $C_6H_5 \cdot CH_3$ sind ungeeignet]. In der Chloroformlösung besitzt der Komplex ein Absorptionsmaximum bei 395—415 mμ. Die Farbe ist 1—2 Std beständig, das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 1—200 μg Co/25 ml erfüllt. Von Fremdmetallen stören die leicht hydrolysierbaren (Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+} usw.), die man am besten durch Fällung mit H_2S entfernt, ferner stört Pd, das mit Zn metallisch gefällt und entfernt wird. Fe^{3+} und Al^{3+} werden mit NaF maskiert. Ohne zu stören, können Ni^{2+}, Cu^{2+} in 100fachem,

[1] Chem. Listy **50**, 1445—1449 (1956) [Tschechisch]. Univ. Brno (Brünn) ČSR.

[2] Sommer, L., u. Z. Kolařík: Chem. Listy **50**, 1323 (1956); vgl. diese Z. **156**, 153 (1957).

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 191—195 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ., Budapest.

[4] Siehe auch L. Jankovits, Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 365 (1954); vgl. diese **Z. 149**, 138 (1956).

[5] Chem. Listy **50**, 1450—1455 (1956) [Tschechisch]. Chemische Hochschule Prag.

Cr^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Erdalkali- und Alkali-Ionen in 1000fachem Überschuß zugegen sein. — *Ausführung.* Man löst das zu untersuchende Material (*Stahl, technisches Nickel, Pyrrhotin* usw.) in der passenden Säure (Salzsäure, Königswasser) oder schmelzt oxydierend und zieht die Schmelze mit Säure aus. Die sauren Lösungen bringt man nach Zusatz von etwa 0,5 g KCl zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und filtriert in einen Meßkolben. Eine höchstens 200 μg Co (in Gegenwart von Ni^{2+} und Cu^{2+} höchstens 100 μg Co) enthaltende Abnahme bringt man mit Alkalilauge auf p_H 5—6 (Indicatorpapier) und setzt 20 ml gesätt. NaF-Lösung und 5 ml 10%iger Lösung von α-Furilmonoxim in Pyridin zu (wodurch man auf p_H 8—9 kommt). Nach 10 min säuert man mit 15—20 ml Salzsäure (1 : 1) an und schüttelt zweimal mit je 12 ml Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformlösungen werden, wenn notwendig, durch Zugabe von 1 ml Pyridin geklärt, dann im 25 ml-Meßkolben mit $CHCl_3$ zur Marke aufgefüllt und unter Verwendung von Blaufilter photometriert. Die relativen Bestimmungsfehler betragen maximal 2—2,5%. — Ein gegenüber Literaturangaben verbessertes Herstellungsverfahren für α-Furilmonoxim ist in der Originalarbeit beschrieben.

M. Kopanica und J. Doležal[1] zeigen, daß Kobalt mit Cyanoferrat-(III)-lösung in Gegenwart von Aminoessigsäure (Glycin) bei p_H 9,5—12 scharf potentiometrisch titriert werden kann. Die Methode hat gegenüber ähnlichen Methoden, bei denen in Gegenwart von Ammoniak oder Äthylendiamin titriert wird, den Vorteil, daß der Kobalt(II)-glycinkomplex vollkommen luftbeständig ist und auch beim Durchleiten von Sauerstoff durch die Lösung selbst bei 60—70° C nicht merklich oxydiert wird. Eine inerte Atmosphäre ist also bei der Co-Bestimmung entbehrlich. 5 mg Co können im oben angegebenen p_H-Bereich in Gegenwart der mindestens 10fachen Menge Glycin in einem Volumen von 50—80 ml sehr scharf, in 250—300 ml noch hinreichend genau titriert werden. Von Fremdstoffen wirken die Chloride, Sulfate und Nitrate der Alkalien und des Ammoniums selbst in hohen Konzentrationen nicht störend. Auch große Mengen Fluorid, Pyrophosphat, Tartrat, Citrat, Ni^{2+}, Cr^{6+}, Mo^{6+}, W^{6+}, V^{5+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+} stören nicht. In Gegenwart von Cyanid oder Äthylendiamintetraacetat muß in inerter Atmosphäre gearbeitet werden. Störungen durch bis zu etwa 60fache Mengen Eisen können durch Zugabe von Pyrophosphat oder Tartrat beseitigt werden. Mangan stört sehr. Doch können kleine Co-Mengen (bis 10 mg) neben der bis zu 2fachen Menge Mn bestimmt werden, wenn man das Mangan durch 5—10 min langes Durchleiten von Sauerstoff durch die alkalische glycinhaltige Lösung ausfällt. Der Niederschlag beeinträchtigt die Co-Titration nicht. — *Co-Bestimmung in Nickelnitrat.* Man löst 5 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 50 ml Wasser, gibt 3 g Glycin zu, bringt mit 10%iger Natronlauge auf p_H 10 und titriert potentiometrisch mit 0,01 n $K_3Fe(CN_6)$-Lösung. — *Co-Bestimmung in Legierungen.* Man löst etwa 80 mg Legierung (Co, W, Cr) in Perchlorsäure, verdampft fast zur Trockne, verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ml, gibt 0,5 g Glycin und 10%ige Natronlauge bis p_H 10 zu und titriert mit 0,1 n $K_3Fe(CN)_6$-Lösung. — *Bestimmung im Stahl.* Man verdampft die Lösung von 0,5 g Stahl in Perchlorsäure fast zur Trockne, füllt mit Wasser auf 100 ml auf, versetzt 50 ml davon in einem zweiten 100 ml-Kolben mit $BaCO_3$-Aufschlämmung, füllt mit Wasser auf, und filtriert. 50 ml des Filtrates werden mit 0,5 g Glycin versetzt alkalisch gemacht und nach Durchleiten von Sauerstoff titriert. — *Co-Bestimmung in einem Erz.* Man löst 1 g Erz in Salpetersäure, raucht mit Schwefelsäure ab, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, fällt Eisen mit Bariumcarbonat, füllt auf 250 ml auf und führt die Co-Bestimmung in einem aliquoten Teil des Filtrates durch. A. Kurtenacker

[1] Chem. Listy **50**, 1225—1231 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR).

A. M. Gurvič[1] beschreibt ein *chromatographisches Adsorptions-Fällungsverfahren zur Trennung von Nickel und Kobalt mit Dimethylglyoxim*. Das Verfahren kann als Reinigungsverfahren für Co-Salze (von geringen Ni-Mengen) sowie als Nachweisverfahren für Ni und Co im Gemisch ihrer Salze dienen. *Zur Reinigung der Co-Salze von geringen Ni-Mengen* wird aktivierte Birkenkohle (Körnung 0,2 mm) mit Dimethylglyoxim (H_2Dm-Pulver) im Verhältnis 10 : 1 vermischt und mit der halben bis ganzen Menge an unvermischter Kohle unterschichtet. Beim Aufgießen der Kobaltlösung erscheint Co sehr bald im Filtrat, während Ni erst nach Verbrauch von ~20% des H_2Dm im Filtrat auftritt, der Nutzkoeffizient ist demnach (bei 2—3% Ni-Gehalt) 0,2. Oxydationsmittel (NO_3^-, $S_2O_8^{2-}$) stören oder verhindern die Trennung. — *Nachweis von Ni und Co im Gemisch.* Die Säule besteht hier aus einem Gemisch von 1 Teil H_2Dm mit 10 Teilen Aluminiumoxyd für chromatographische Zwecke. Wesentlich ist das Anfeuchten des Al-Oxyds, weil sonst Co ungehindert hindurchgeht. Das entwickelte Chromatogramm besteht aus der rosaroten Ni-Zone und der gelben Co-Zone; die letzte verbreitert sich beim Nachwaschen mit Wasser rasch und scheint aus 2 Co-Zonen zu bestehen. Ein Zusatz von Na-Acetat oder NH_3 ist für den Nachweis beider Elemente nicht erforderlich. Redoxstoffe, wie $Na_2S_2O_4$ und $(NH_4)_2S_2O_8$ stören oder verhindern den Nachweis. Im günstigen Falle kann man bis hinab zu 0,4 μg Ni in einer Verdünnung von 1 : 250000 bei fast 4000fachem Co-Überschuß nachweisen, desgleichen gelingt der Nachweis von 2,9 μg Co in der Verdünnung 1 : 34500 neben dem 500fachen Ni-Überschuß. Mit diesem Verfahren kann Co auch von Cu getrennt werden. A. v. Wilpert

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Die Bestimmung geringer Mengen Methanol in Anwesenheit von Aldehyden oder leicht oxydierbaren Stoffen nach Fischer[2] unter Verwendung der Diazoreaktion wurde von Y. Takayama, Ch. Kurata und K. Enomoto[3] untersucht. Es wird eine analytische Apparatur empfohlen und die Bestimmung von Methanol in Formalin oder Aceton bzw. in nichtwäßrigen Lösungsmitteln unter Verwendung eines Dispergierungsmittels und Dioxan beschrieben. Hildegard Pluskal

Identifizierung von Dialkylsulfiden (Thioäthern). M. Večeřa, J. Gasparič, D. Šnobl und M. Jureček[4] untersuchen in der vorliegenden Mitteilung[5] die Eignung der Additionsprodukte mit Quecksilber(II)-chlorid für Zwecke der Identifizierung. 28 Thioäther mit den Alkylen C_1—C_4 (mit Ausnahme von tert. Butyl-Derivaten) wurden hergestellt, ihre physikalischen Eigenschaften und die Schmelzpunkte ermittelt sowie die Möglichkeit der Identifizierung durch Pulver-Röntgenogramme untersucht. Das Ergebnis der Untersuchungen ist, daß sich die Additionsprodukte einfach und rasch darstellen und gut isolieren lassen, so wie es leicht

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 437—441 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. physikal. Chem., Akad d. Wiss. UdSSR.

[2] Fischer, W. M., und A. Schmidt: Ber. dtsch. chem. Ges. **59 B**, 679 (1926).

[3] Jap. Analyst **5**, 449—452 1956 [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Mitsubishi Rayon Co. und Tokyo Coll. of Sci.

[4] Chem. Listy **50**, 770—778 (1956) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 1284—1294 (1956). Forsch.-Inst. organ. Synth. Pardubice-Rybitví.

[5] Frühere Mitteilungen über die Identifizierung von Thioäthern von M. Jureček, M. Večeřa u. Mitarb. vgl. diese Z. **143**, 68 (1954); **144**, 436 (1955); **154**, 373 (1957).

gelingt, die Ausgangssulfide zu regenerieren. Ungünstig sind die geringe Beständigkeit der Stoffe an der Luft und ihr unscharfer Schmelzpunkt. Alle Additionsprodukte liefern die gleichen Röntgenogramme, die mit dem Pulverdiagramm von Quecksilberchlorid übereinstimmen. Die Additionsprodukte sind daher zur Identifizierung der Thioäther schlecht geeignet; sie können allenfalls zu ihrer Isolierung dienen. — *Darstellung der Additionsverbindungen.* Man fügt zu der Lösung von 8 g $HgCl_2$ in 30 ml Äthanol 1 ml des Sulfids und filtriert den entstandenen Niederschlag, gegebenenfalls die ausgeschiedenen Kristalle, nach längerem Stehen durch einen Hirshschen Trichter. Man saugt 10 min lang Luft durch, breitet den Rückstand auf einer Achatschale aus, beläßt ihn so 20—30 min und analysiert unmittelbar darnach. Einige Additionsverbindungen fallen als voluminöse Niederschläge oder gut ausgebildete Kristalle sofort aus, andere erst nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank. Zum Umkristallisieren eignet sich Äthanol, fallweise auch Benzol. — Die Zusammensetzung der Additionsprodukte kann sich beim Umkristallisieren ändern, und zwar kann der $HgCl_2$-Gehalt beim Kristallisieren aus Äthanol sinken, beim Kristallisieren aus Benzol steigen. Beim Stehen an der Luft zersetzen sich die Additionsprodukte im Laufe einiger Tage. — *Analyse von $R_2S \cdot n\ HgCl_2$.* Man löst 40—50 mg im 200 ml-Erlenmeyer-Kolben in 30 ml Äthanol, gegebenenfalls in der Wärme, versetzt mit 10 ml 0,02 m Äthylendiamintetraacetatlösung (ÄDTA-Lösung), 10 ml Ammoniumchlorid-Ammoniak-Pufferlösung, ungefähr 2 mg Indicatorgemisch (50 g NaCl, 0,5 g Eriochromschwarz T) und titriert bis zur ersten Rotfärbung mit 0,02 ml Magnesiumsulfatlösung. Zur Bestimmung des Chlorids wägt man 30—50 mg Substanz ein, fügt einige ml Äthanol hinzu, löst in der Wärme und versetzt mit 40 ml 1%iger wäßriger ÄDTA-Lösung und 1 ml konz. Salpetersäure. Hierauf fällt man das Halogenid wie üblich mit $AgNO_3$-Lösung und bringt als AgCl zur Wägung.

H. Freytag

Die papierchromatographische Bestimmung von Nitro- und Halogenverbindungen sowie Aldehyden und Ketonen ist Gegenstand einer Untersuchung von V. Prey und A. Kabil[1]. Nitroverbindungen werden zunächst auf acetyliertem Papier aufgetrennt. Zu ihrer Erkennung kann die Löschung der Fluorescenz benützt werden; sie scheinen auf Sulfitcellulosepapier, das im UV-Licht fluoresciert, als dunkle Flecken auf. Aldehyde und Ketone werden vorher in 2,4-Dinitrophenylhydrazone übergeführt und wie Nitroverbindungen behandelt. Alkylhalogenide, deren Aufbringung und Fixierung am Papier wegen ihrer Flüchtigkeit nicht möglich ist, werden in die entsprechenden Pyridiniumsalze übergeführt, deren ionogenes Halogen mit Silbernitrat-Dichlorfluorescein nachweisbar ist. — *Arbeitsweise. Nitroverbindungen.* Von der in Methanol gelösten Probe wird ein Tropfen, der 0,5 μg Probe enthält, auf acetyliertem Papier (Schl. & Sch. 2043 b, acetyliert) aufsteigend chromatographiert. Als mobile Phase kann eines der folgenden Gemische verwendet werden: 1. Butanol-Methanol-Ameisensäure (83:15:2), 2. Petroläther-Methanol-Äthylaceatat (65:15:20), 3. Butanol(wassergesättigt)-Methanol-Ameisensäure-Wasser (75:15:2:8). Die Laufzeit beträgt bei 10 cm Laufhöhe etwa 2—3 Std. Nach dem Trocknen bei 105° C wird das Chromatogramm im UV-Licht ausgewertet (R_f-Werte im Original). *Aldehyde und Ketone.* Diese werden mit einer 0,4%igen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n Salzsäure gefällt und gegebenenfalls aus Alkohol umgelöst. 0,1—0,2 mg davon werden in Methanol gelöst und wie oben chromatographiert. *Halogenverbindungen.* Diese werden zunächst im Einschlußrohr mit Pyridin im Wasser-, Glycerin- oder Ölbad 30 min bis zu 24 Std erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird in Methanol gelöst und ein Tropfen, der etwa 0,5 mg enthält, wie oben chromatographiert. Zum Nachweis der Halogenverbindungen besprüht man das Chromatogramm mit einer 0,1 n Silbernitratlösung, die je 10 ml

[1] Mh. Chem. (Wien) 87, 625—631 (1956). Techn. Hochsch. Wien.

1 ml einer 0,1 %igen alkohol. Dichlorfluoresceinlösung enthält. Es entsteht rosagefärbtes Silberhalogenid, das im UV-Licht als dunkler Fleck auf dem schwach fluorescierenden Grunde sichtbar ist. G. Kainz

Für die analytische Bestimmung der Tetra- und Hexabromstearinsäure untersuchen C. Franzke und G. Ittrich[1] die Löslichkeit der beiden Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln und die Beeinflussung der Löslichkeit durch Dibromstearinsäure und isomere Tetrabromstearinsäure. Für die quantitative Abscheidung der Hexabromstearinsäure ist es günstiger, die gemeinsame Abscheidung von Tetra- und Hexabromstearinsäure anstatt aus Äthyläther aus Petroläther oder Petrolbenzin vorzunehmen und zwecks Abtrennung eingeschlossener Verunreinigungen aus Trichloräthylen umzukristallisieren. Für die quantitative Abtrennung der Hexabromstearinsäure werden dann Petrolbenzin als Lösungsmittel und eine Temperatur von + 50° C empfohlen. Eine quantitative Abtrennung von Tetrabromstearinsäure aus Gemischen mit leicht löslichen Polybromstearinsäuren ist nur bei tiefen Temperaturen (unter —20° C) und durch wiederholte Umkristallisation möglich. Hildegard Pluskal

Aminosäuren. V. G. Shore und A. B. Pardee[2] bestimmen Aminosäuren auf Papierchromatogrammen durch Messung der Fluorescenz, die beim Besprühen der Flecken mit Xylose- oder (weniger zu empfehlen) Glucoselösungen entsteht. Bei dem Verfahren handelt es sich dabei um die Weiterentwicklung einer Reaktion, die W. H. Wadman, G. J. Thomas und A. B. Pardee[3] zur papierchromatographischen Bestimmung reduzierender Zucker verwendet haben. Die Messung der Fluorescenzintensität ist einfacher durchzuführen als die übliche Bestimmung der Aminosäuren durch Messung der Farbintensität. Die Fluorescenzmessung erfolgt unmittelbar auf dem Papier, die Fluorescenzintensität ist proportional der Aminosäuremenge. Die Fehler sind im allgemeinen nicht größer als 5—10 %, wenn auch fallweise bedeutend größere Abweichungen vorkommen. Die Fluorescenzreaktion ist ungefähr ebenso empfindlich wie die Ninhydrinreaktion. — *Ausführung.* Die Aminosäuren werden zunächst nach einem der üblichen Verfahren voneinander getrennt. Die Verff. verwenden das etwas abgeänderte zweidimensionale Verfahren nach A. L. Levy und D. Chung[4]. Es wird auf Whatman Nr. 52-Papier in der ersten Dimension mit dem Lösungsgemisch n-Butanol-Eisessig-Wasser entwickelt, dann wird mit Pyrophosphatpuffer (p_H 9,3) besprüht und in der zweiten Dimension mit dem Gemisch Phenol-m-Kresol (durch Destillation sorgfältig gereinigt) weitergearbeitet. Auf die Entwicklung in der zweiten Dimension kann meist verzichtet werden. Das Verfahren von R. R. Redfield[5] gibt weniger intensive Fluorescenzen als das beschriebene Verfahren. Als Sprühreagens eignet sich am besten eine Lösung, die 4 % Xylose und 1,5 % Natriumhydrogensulfit (verhindert Braunfärbung) in 0,05 m Phosphatpuffer von p_H 6,5—7 enthält. Nach dem Besprühen werden die Chromatogramme in einem Trockenschrank, welcher zur Erzielung vergleichbarer Resultate eine möglichst einheitliche Innentemperatur besitzen muß, 1,5—2 Std auf 80—90° C erhitzt. Die fluorescierenden Flecken können leicht unter einer Quarzlampe festgestellt werden. Man schneidet sie aus und befestigt sie zur Messung im Beckman-Photometer vor

[1] Fette u. Seifen **58**, 834—838 (1956). Humboldt-Univ., Berlin.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1479—1481 (1956). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1192 (1954); vgl. diese Z. **147**, 221 (1955).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 396 (1953); vgl. diese Z. **141**, 458 (1954).

[5] Redfield, R. R., and E. S. G. Barron: Arch. Biochem. Biophysics **35**, 443 (1952); Redfield, R. R.: Biochim. biophysica Acta **10**, 344 (1953); vgl. diese Z. **138**, 377 (1953); **142**, 448 (1954).

dem Loch eines Holzbrettchens mit Hilfe von Gummibändern. Um die Lichtverluste möglichst klein zu machen, geht man mit dem Meßobjekt so nah als möglich an die Photozelle heran. — Für die Absorption des erregenden Lichtes (365 mμ) wurde ein Corning-Filter 3389 zwischen Papier und Photozelle angebracht. Für die Aminosäuren, Asparaginsäure, Arginin, Serin, Tyrosin wurde zwischen 0 und 0,2 μ Mol lineare Abhängigkeit der Fluorescenzintensität von der Konzentration innerhalb der Fehlergrenzen festgestellt. Für andere Aminosäuren außer Prolin, welches nur schwache Fluorescenzen ergab, wurden ähnliche Resultate erhalten. Es wurden die Aminosäuren in Eiweißhydrolysaten von Insulin, β-Lacto-Globulin und Lipoproteinen des menschlichen Plasmas, hergestellt mit konstant siedender Salzsäure durch 5stündiges Erhitzen auf 150° C, bestimmt. J. Eisenbrand

Eine verbesserte Methode zur Aminosäurebestimmung mit Ninhydrin teilt S. Jacobs[1] mit. Die Verbesserung besteht in einer Reinigung von Ninhydrin in Methylcellosolve mit einem Kationenaustauscher und dadurch bedingtem konstantem Wert. — *Ausführung.* Man bringt Dowex 50 oder Zeo-Karb 225 auf Glasfritte mit 4 n Salzsäure in die H^+-Form, wäscht mit Wasser bis p_H 5,5 und dann mit Methylcellosolve. Diesen Austauscher gibt man in eine 4%ige Ninhydrinlösung in Methylcellosolve und hebt in dunkler Flasche unter Stickstoff auf. Eine $^1/_2$ Zoll hohe Schicht genügt für 500 ml 4%ige Ninhydrinlösung. Zum Gebrauch stellt man eine 2%ige Ninhydrinlösung durch Mischen von 50 ml Stammlösung mit 25 ml Wasser und 25 ml Natriumacetatpuffer p_H 5,5 (544 g krist. Natriumacetat in Wasser + 100 ml Eisessig, auf 1000 ml auffüllen) her, der man 0,08 g Zinn(II)-chlorid zusetzt. 2,0 ml Aminosäurelösung in Natriumcitratpuffer, der von 0,2 m p_H 3,15 bis 2,0 m p_H 5,0 variieren kann, versetzt man mit der gleichen Menge Ninhydringebrauchslösung und erhitzt 30 min im Wasserbad auf 100° C. Die abgekühlte Lösung verdünnt man mit 10 ml Wasser-Äthanol (1 + 1) und mißt im Spektrophotometer.

Eine Halbmikromethode zur Schwefelbestimmung in Cystin und Methionin gibt T. T. Gorsuch[2] an. Sie beruht auf der Schwefeloxydation mit Kaliumdichromat nach D. Kőszegi und I. Barcsay[3] und Reduktion des Sulfates nach L. P. Pepkowitz und E. L. Shirley[4] zu Schwefelwasserstoff, der als Cadmiumsulfid jodometrisch bestimmt wird. — *Ausführung.* In einem 25 ml-Normalschliffrundkölbchen erhitzt man die 1—2 mg Schwefel enthaltende Probe mit 250 mg Kaliumdichromat und 2 ml Phosphorsäure 2 Std am Rückflußkühler (das Kondensat soll nicht direkt in die kochende Phosphorsäure tropfen). Nach dem Erkalten setzt man 10 ml Reduktionsmittel zu, das durch Mischen von 100 ml Jodwasserstoffsäure (D 1,7), 160 ml konz. Salzsäure und 30 ml 50%iger unterphosphoriger Säure und 20 min langes Kochen bereitet wird. Durch oben am Kühler angebrachte Ein- und Ausleitungsrohre wird die Luft im Apparat durch einen Stickstoffstrom vertrieben. Man kocht 15 min und leitet die Abgase durch 2 Absorptionsgefäße, von denen jedes 10 ml kochend heiße Cadmiumacetatlösung [6,3 g Cadmiumacetat + 25 ml Ammoniak (D 0,880), in 250 ml] enthält. Das Cadmiumsulfid sammelt man auf einem Whatman Nr. 1-Filter von 5,5 cm Durchmesser, wäscht mit 5%iger Essigsäure, bringt Filter samt Niederschlag in 25 ml 0,01 n Jodlösung, säuert an und titriert mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung zurück. Ein Blindwert wird mitbestimmt. Die Reagentien sollen analysenrein sein. Testversuche ergeben 98—101,3% Schwefel.

---

[1] Analyst. **81**, 502—503 (1956). National Inst. f. Medical Res., London N. W. 7.
[2] Analyst **81**, 501—502 (1956). County Labs. Ltd., Stanmore, Middx. (England).
[3] Diese Z. **135**, 349 (1952).
[4] Analyt. Chemistry **23**, 1709 (1951); vgl. diese Z. **137**, 287 (1952/53).

Eine colorimetrische Methode der Lysinbestimmung in Hydrolysaten teilt E. Kofrányi[1] mit. Das Verfahren wurde ausgearbeitet, um am Lysingehalt die biologische Wertigkeit von Nahrungseiweiß auszutesten. Die Methode beruht darauf, daß Lysin nach Chlorierung mit Chloramin, dessen Überschuß mit Arsenit beseitigt wird, mit dem Reagens nach Folin-Ciocaltéu einen intensiv blauen Farbkomplex bildet, der in Anwesenheit von Natriumchlorid verstärkt wird. Das Lysin wird von anderen Aminosäuren, die die Reaktion ebenfalls geben, durch Ionenaustauscher getrennt. Das hierfür entwickelte Chromatographierrohr sowie eine Anschlagpipettenspritze ganz aus Glas, die eine sehr exakte und schnelle Dosierung der Reagentien ermöglicht, sind in Abbildungen wiedergegeben. Die in allen Einzelheiten sehr genau einzuhaltenden Vorschriften mögen wegen ihres Umfanges im Original nachgelesen werden. Bei Einhaltung der Angaben besitzt die Methode eine Genauigkeit von $\pm$ 1%.

Das Verfahren zur colorimetrischen Argininbestimmung, das H. Rosenberg, A. H. Ennor und J. F. Morrison[2] beschreiben, beruht auf der bekannten Bildung eines Farbkomplexes substituierter Guanidine mit Diacetyl und α-Naphthol bei alkalischer Reaktion. Nach der von den Verff. verbesserten Arbeitsweise lassen sich 10—100 μg Arginin (Arg) bestimmen. Die höhere Empfindlichkeit für die monosubstituierten Guanidine (Arg) wird durch Steigern der α-Naphtholmenge und durch Verwendung von n-Propanol erreicht. — *Ausführung.* Ein bei 10 ml markiertes Reagensglas enthält die Probe und 1 ml 3 n-Natronlauge. Vor je 4 Gläsern läuft ein Blindwert mit. In Abständen von 30 sec setzt man jedem Glas 2 ml „Entwicklungsflüssigkeit" zu. Sie besteht aus 20 ml einer 25%igen (Gew/Vol) α-Naphthollösung in n-Propanol, die bei —20° C in dunkler Flasche aufbewahrt wird, und 2,5 ml ~ 1%iger Diacetylstammlösung (nach G. S. Walpole[3] aus Dimethylglyoxim hergestellt). Dieses Gemisch wird mit n-Propanol auf 100 ml aufgefüllt. Die Ansätze werden mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt, gemischt und nach 20—30 min in 30 sec-Intervallen bei 535 mμ gemessen. Soll Arg in Eiweißhydrolysaten bestimmt werden, erhitzt man 100 mg Protein mit 2,0 ml 20,5%iger (Gew/Vol) Salzsäure in zugeschmolzenem Rohr auf 110° C. Die Zeit richtet sich nach der Art des Proteins. Nach Neutralisation und Verdünnen erfolgt die Bestimmung in aliquoten Teilen. Auch andere Guanidinderivate, einschließlich Streptomycin, sind der Methode zugänglich. Von zugesetztem Arg werden in einem Bereich von 8 bis 10 μg 96—104% wiedergefunden. E. Müller, Würzburg

Kohlenhydrate. D. R. Briggs, E. F. Garner und F. Smith[4] führen die *elektrophoretische Trennung von Kohlenhydraten auf Glasfaserpapier* aus und erreichen dadurch eine viel einfachere Identifizierbarkeit der Zucker. Nach der früher beschriebenen Methode[5] wird das Glaspapier (aus 3 A-Fasern nach M. J. O'Leary, R. B. Hobbs, J. K. Missimer und J. J. Erving[6]) zwischen Polyäthylenfolien mit Schaumgummi angepreßt mit 600 V 0,5—3 Std elektrolysiert. Als Pufferlösung dient 0,1 m Tetraboratlösung. Das noch Pufferlösung enthaltende Papier wird dann bei 100° C getrocknet und noch heiß besprüht, entweder mit 5%iger α-Naphthollösung in 10 n Schwefelsäure (Mono-, Oligosaccharide, Methylzucker, Glucoside, Acetate, Poly-

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **305**, 61—69 (1956). Max Planck-Inst. Arbeitsphysiol. Dortmund.

[2] Biochemic. J. **63**, 153—159 (1956). Nation. Univ. Canberra, A. C. T. (Australien).

[3] J. Physiology **42**, 301 (1911).

[4] Nature (London) **178** 154—155 (1956). Univ. St. Paul, Minnesota (USA).

[5] Briggs, D. R., E. F. Garner, R. Montgomery and F. Smith: Analyt. Chemistry **28**, 1333 (1956); vgl. diese Z. **155**, 442 (1957).

[6] T.A.P.P.I. **37**, 446 (1954).

saccharide, Methylpolysaccharide geben dunkelblauen Fleck) oder mit 0,5%iger Permanganatlösung in n Natronlauge (oxydierbare Substanzen liefern gelbbraune Flecken auf grünlichrosa Untergrund). Da das Papier als Komplexpartner ausscheidet, können auch gesättigte, cyclische cis-trans-Diole (C_5, C_6, C_7) getrennt werden. K. Cruse

D. F. Durso und W. A. Mueller[1] beschäftigten sich mit der Auswahl und Berechnung geeigneter *3-Komponenten-Lösungsmittelgemische für die papierchromatographische Trennung der Zucker*. Aus zehn Lösungsmitteln wurden Äthylacetat, Essigsäure und Wasser als geeignetste ausgewählt. Mit Hilfe von zwölf verschiedenen Mischungen (in Mol-%) aus diesen drei Komponenten wurden nach bekannter Weise mit Whatman Nr. 1-Papier Chromatogramme hergestellt (gleiche Teile von Glucose, Galaktose, Mannose, Arabinose und Xylose, Gesamtkonzentration 5 μg/μl), getrocknet, mit 10%iger ammoniakalischer Silbernitratlösung entwickelt und mit einem Photometer ausgewertet. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Glucose wurde in mm/Std errechnet und der Trennungseffekt von jedem anderen Zucker als Verhältnis R_{glu} zwischen dem Platz des Zuckers und der Stellung der Glucose auf dem Chromatogramm angegeben. Mit Hilfe statistischer Rechenmethoden gelang es, für die einzelnen Zucker folgende Gleichungen in Abhängigkeit von den beiden Variablen zu finden: Glucosewanderung (in mm/Std), $r = 7{,}2 + 0{,}11\,A - 3{,}38\,R$; Galaktose $R_{glu} = 0{,}94$; Mannose $R_{glu} = (5{,}29 - 0{,}03\,A + 0{,}0002\,A^2)/4$; Arabinose $R_{glu} = 1{,}50 - 0{,}007\,A + 0{,}22\,R$; Xylose $R_{glu} = 1{,}69 - 0{,}01\,A - 0{,}24\,R$. Darin bedeuten A die Konzentration an Essigsäure in Mol-% und R das Verhältnis zwischen Äthylacetat und Wasser. Durch willkürliche Wahl von verschiedenen A- und R-Werten erhält man für jeden Zucker Kurvenscharen, die die Wanderung als Funktion der Mol-% Essigsäure zeigen, wenn R als Parameter benutzt wird. In Dreieckskoordinaten gelingt es, für jeden Zucker die Abhängigkeit von A und R darzustellen. Zur Auswahl des besten Gemisches werden die Diagramme der einzelnen Zucker übereinandergelegt. Verff. wenden danach ein Gemisch der drei Lösungsmittel im Volumenverhältnis 6 : 3 : 2 an, das innerhalb von 20—24 Std die Zucker genügend gut zur quantitativen Analyse trennt; die Temperatur kann dabei $\pm$ 10° C um 25° C schwanken. Es ist bezüglich des Trenneffektes dabei gleichgültig, ob 99 Teile Glucose und je 0,5 Teile Mannose und Xylose oder gleiche Teile aller fünf Zucker eingesetzt werden. Wird die Strömungsrichtung senkrecht zur Faserrichtung des Papiers gewählt, so sind die Flecken nur leicht elliptisch. — Verff. empfehlen das Verfahren allgemein für alle chromatographischen Probleme, da mit wenigen Versuchen und mit geringem Zeitaufwand die gewünschte Zusammensetzung der Lösungsmittel errechnet werden kann, so daß ein umfangreiches und zeitraubendes empirisches Arbeiten entfällt. D. Jentzsch

Papierchromatographische Bestimmung von Monosacchariden. M. Irwin und A. G. Leaver[2] berichten über gute Erfahrungen mit der *Orcin-Schwefelsäure-Melhode* nach J. Brückner[3] bei der Untersuchung der Schleimstoffe im menschlichen Speichel. Eine Fraktion (100 mg) wurde durch 16stündiges Kochen mit Wasser am Rückflußkühler in Gegenwart von 1 g Amberlite IR 120 hydrolysiert. Der Austauscher wurde dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen, die vereinigten Filtrate und Waschflüssigkeiten wurden im Vakuum zur Trockne verdampft. Von dem in 2 ml aufgenommenen Rückstand wurden Chromatogramme mit dem Fließ-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1366—1368 (1956). Buckeye Cellulose Corp., Memphis, Tenn. (USA).

[2] Nature (London) **177**, 1126 (1956). Univ. of Otago Dental School, Dunedin (Neu-Seeland).

[3] Biochemic. J. **60**, 200 (1955); vgl. diese Z. **153**, 315 (1956).

mittel Methyläthylketon-Essigsäure-Wasser (6 : 1 : 1) auf Whatman-Papier Nr. 1 und in präparativem Maßstabe auf dem sehr dicken Papier Whatman Nr. 3 MM hergestellt. Die Banden, in denen Galaktose und Fucose vermutet wurden (mit Anilinhydrogenphthalat sichtbar gemacht), wurden ausgeschnitten und mit Wasser eluiert. Die Eluate wurden auf eine Konzentration von 0,1 mg/ml eingeengt und dann nach Brückner weiterbehandelt. Galaktose und Fucose ließen sich in der Orcin-Schwefelsäurelösung auf Grund ihrer charakteristischen Absorptionsspektren eindeutig identifizieren. (Besonders das Fucosespektrum mit den Maxima bei 390 mμ und 500 mμ unterscheidet sich von allen anderen untersuchten Spektren.)

A. Kurtenacker

Über die spektrophotometrische Bestimmung und Identifizierung von Monosacchariden (MS) in Mikromengen berichtet L. H. Frommhagen[1]. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß die MS durch Perjodat verschieden rasch oxydiert werden und daß die entstandenen Oxydationsprodukte eine ausgeprägte UV-Absorption bei 227 mμ aufweisen. Zur Herstellung der Eichkurven verwendet man Lösungen reinster MS, die in 1 ml zwischen 0 und 20 μg des entsprechenden Zuckers enthalten. Man pipettiert 1 ml in 5 ml m $\cdot$ 10^{-4} Natriummetaperjodat-Lösung und bestimmt die UV-Absorption bei 227 mμ im Beckman-Spektrophotometer DU in 1 cm-Küvetten aus Quarz, nachdem die Mischungen 3 Std bzw. 25 Std bei konstanter Raumtemperatur gestanden haben. Die Konzentration der Lösung eines bekannten MS kann durch Vergleich der 3- bzw. 25 Std-Absorption mit den entsprechenden Eichkurven ermittelt werden. Zur Identifizierung eines unbekannten Zuckers bestimmt man die Absorptionswerte einer 10 μg/ml enthaltenden Lösung und stellt fest, zu welcher Eichkurve die gefundenen Werte passen. Bei unbekannten MS in unbekannter Konzentration müssen mehrere Messungen in verschiedenen Verdünnungsstufen durchgeführt werden (Einzelheiten im Original). Verwendet man Eluate von Papierchromatogrammen, so müssen entsprechende Korrekturen für ggf. in den Papieren vorhandene absorbierende oder oxydationsfähige Stoffe angebracht werden. Das Original enthält die Absorptionskurven von 10 der bekanntesten MS und genaue experimentelle Anweisungen. K. Söllner

Über die Titration von organischen Basen und Polyamiden in Glykol-Phenol-Gemisch berichten S. R. Palit und U. N. Singh[2]. Wie bereits S. R. Palit[3] festgestellt hat, lassen sich schwach basische Substanzen in wasserfreiem Äthylenglykol potentiometrisch mit Chlorwasserstoff titrieren, wobei man vorteilhaft Isopropylalkohol, n-Butylalkohol oder Chloroform als Lösungsvermittler zusetzt. Die Verff. fanden nun, daß die Titrationskurven wesentlich markanter werden, wenn Phenol, das gleichzeitig auch als Lösungsvermittler dient, anwesend ist. Außerdem stellt sich im Glykol-Phenol-Gemisch das Potential der Glaselektrode schneller und reproduzierbarer ein als in Eisessig, der oft in ähnlichen Fällen verwendet wird. Bis zu 5% Wasser stören die Titrationen nicht. Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung von je 2 Basen nebeneinander, z. B. von *Ammoniak*, *Di-* oder *Triäthylamin* neben *Pyridin*. — *Titration von Polyamiden (Nylon)*. Die in Phenol-Äthylenglykol (1 : 1) gelöste Probe wird mit einigen Tropfen Thymolblau versetzt, auf 70° C erhitzt und mit einer 0,05 m Lösung von HCl in Glykol-Phenol (1 : 1) bis zum Umschlag von Gelb nach Rot titriert. Wegen des etwas breiteren Umschlagbereiches bei der visuellen Titration ist das Ergebnis nicht so genau wie potentiometrisch. G. Kainz

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1202—1204 (1956). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[2] J. Indian chem. Soc. **33**, 507—512 (1956). Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta 32 (Indien).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 246 (1946).

Mit der Chromatographie von Phenolen an Polyamiden (Perlonpulver) beschäftigen sich W. Grassmann, H. Hörmann und A. Hartl[1] in Ergänzung der Arbeiten von V. Carelli, A. M. Liquori und A. Mele[2]. Die von wäßrigen Phenollösungen an Perlonpulver aufgenommene Sorptionsisotherme zeigt durch ihren Verlauf, daß es zwischen den Peptidbindungen des Perlons und dem Phenol zu Wechselwirkungen kommt. Bei höherer Phenolkonzentration strebt die Kurve keinem Grenzwert zu, sondern zeigt durch ihren steilen Verlauf eine immer stärkere Aufnahme von Phenolen, durch das dabei das Polyamid zunehmend erweicht. Bei 1,4 g Phenol je Gramm Polyamid ist eine zähe flüssige Masse entstanden. Die Phenolaufnahme ist völlig reversibel. — Versuche, mit einer Perlonpulversäule (9 × 50 mm)Phenol aus wäßriger Lösung zurückzuhalten, verliefen positiv. Das 4- bis 5fache Säulenvolumen lief zunächst als reines Wasser aus, bevor Phenol im Eluat nachgewiesen werden konnte. Die auch mit Wasser mögliche Desorption kann durch Wahl bestimmter Lösungsmittel wesentlich beschleunigt werden, wobei 20%iges Aceton und 50%iger Alkohol sich besonders bewähren. Für verschiedene Phenole wie Pyrogallol, Brenzcatechin, Resorcin, o-Nitrophenol, p- und m-Kresol, Gallussäure, p-Nitrophenol und Tannin werden in Säulen der Dimension 9 × 150 mm die R_f-Werte bestimmt. Als strömende Phase dienen dabei Wasser, 20%iges Aceton und 50%iger Alkohol. — Die Reihenfolge der R_f-Werte stimmt mit der oben gegebenen Folge der einzelnen Substanzen für Wasser überein, wenn man Phenol selbst vor dem Resorcin einordnet; die R_f-Werte liegen zwischen 0,36 und 0,00. Bei Aceton wurde die doppelte Wanderungsgeschwindigkeit gemessen, mit Alkohol laufen die Phenole praktisch mit der Lösungsmittelfront, p-Nitrophenol ($R_f = 0{,}13$) bleibt am weitesten zurück, auch Tannin ($R_f = 0{,}45$) wird eluierbar. Bei 0,1 n Salzsäure als Elutionsmittel werden die gleichen Ergebnisse wie in Wasser erhalten. 0,1 n Natronlauge desorbiert dagegen sehr stark. In 10%iger Essigsäure wandert Phenol etwas schneller als in Wasser, wobei sich gleichzeitig die Zonenbreite wesentlich verringert. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, daß Tyrosin trotz seiner phenolischen Hydroxylgruppe weder aus wäßriger noch aus salzsaurer Lösung an Perlon haftet. Bis auf Tannin können alle Substanzen quantitativ desorbiert werden. — Das Verhalten der Phenole zum Polyamid erklären Verff. mit den bekannten Bindungsenergien der Wasserstoffbindungen. Für die praktische Anwendung wird hervorgehoben, daß die Kapazität der Perlonsäulen etwa hundertmal größer ist als die bei Verwendung anderer Adsorptionsmittel (bei Säulendimensionen von 9 mal 150 mm kann noch $^1/_3$ mMol phenolische Substanz von einer anderen getrennt werden). Auf die Verwendungsmöglichkeit zu präparativen Arbeiten wird hingewiesen. Zum Abschluß folgt eine Beschreibung aller Versuche mit Angabe von Eichkurven zu colorimetrischen Bestimmungen. Sie erfolgen mit dem Reagens von O. Folin und W. Denis[3]. D. Jentzsch

Zum Nachweis von o-Dihydroxylgruppen in Flavonverbindungen wurde von L. Jurd[4] eine spektrophotometrische Methode ausgearbeitet. Sie gründet sich auf den Befund von T. Swain[5], wonach o-Dihydroxyverbindungen bei Zugabe von Borsäure in Natriummethylatlösungen eine bathochrome Verschiebung von λ_{max} erleiden. Der Verf. verwendet Borsäure-Natriumacetat bzw. Natriummetaborat und untersucht an Hand einer größeren Anzahl von Flavonverbindungen die

[1] Makromolekulare Chem. **21**, 37—49 (1956). Max-Planck-Inst. f. Eiweiß- und Lederforsch., Regensburg.

[2] Nature (London) **176**, 70 (1955).

[3] J. biol. Chemistry **22**, 305 (1915); vgl. diese Z. **53**, 659 (1914).

[4] Arch. Biochem. Biophysics **63**, 376—381 (1956). Univ. Los Angeles, Calif. (USA).

[5] Chem. and Ind. **1954**, 1480.

Spezifität dieses Nachweises. Es zeigt sich, daß die Reaktion in Borsäure-Natriumacetat für o-Dihydroxylgruppen spezifisch ist. — *Arbeitsweise.* 2,0 ml einer 0,0001 m Flavonlösung werden auf 10 ml verdünnt und das Spektrum wird zwischen 200 und 450 mμ aufgenommen. Zur Bestimmung der Verschiebung von λ_{max} werden zu 2,0 ml einer 0,0001 m Flavonlösung in abs. Äthanol 2,0 ml einer gesättigten Lösung von Borsäure in Äthanol hinzugefügt und mit Äthanol auf 10 ml verdünnt. Nach Zugabe von überschüssigem wasserfreiem Natriumacetat schüttelt man kräftig durch, läßt 20 min stehen und bestimmt das Spektrum der überstehenden Lösung.

G. Kainz

Trennung der Pyridinbasen durch Dampfphasenchromatographie. W. J. Murray und A. F. Williams[1] berichten über *die Bestimmung kleiner Mengen γ-Picolin in wäßrigen Lösungen von β-Picolin.* Die Auftrennung erfolgt an einer Celite-Säule, die mit Glycerin imprägniert ist. Das Chromatogramm wird mit Stickstoff als Trägergas entwickelt. Die Bestimmung der einzelnen Fraktionen erfolgt durch Wärmeleitfähigkeit. — *Arbeitsweise.* Celite 535 wird mit Glycerin im Verhältnis 100 : 30 imprägniert und in ein Trennrohr von 4 mm Durchmesser und 4 Fuß Länge eingefüllt. An das Trennrohr ist ein Meßgerät für Wärmeleitfähigkeit angeschlossen. Die zu untersuchende Probe (20 mg) wird in eine Capillare aufgesaugt und in das Trennrohr eingebracht. Sodann wird solange mit Stickstoff (18 ml/Minute) gespült, bis im Meßgerät konstante Leitfähigkeit erreicht ist. Hierauf wird die Capillare, die die Probe enthält, auf 170° C erhitzt und alle Änderungen der Wärmeleitfähigkeit werden in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Die Temperatur der Säule beträgt 78° C. Die Retentionszeiten betragen im Vergleich zu Pyridin, das als interner Standard gewählt wird, für 2,6-Lutidin 0,61, α-Picolin 0,88, β-Picolin 1,52 und γ-Picolin 1,85.

G. Kainz

V. T. Brooks und G. A. Collins[2] überprüfen die *Trennwirkung einer Reihe von stationären Phasen* in Anlehnung an die schon von A. T. James[3] durchgeführten Trennversuche. Die Versuche zeigen, daß nur mit Glycerin (G) und Triäthanolamin (TÄA) als stationären Phasen eine *vollständige Trennung von β- und γ-Picolin* erreicht wird. Mit flüssigem Paraffin, Silicon M 430 oder Trixylenylphosphat als stationären Phasen werden die Pyridinbasen meist in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte eluiert. Carbowax 1000 (Polyäthylenglykol) ermöglicht bei 120° C eine

Tabelle 1

	Retentionsvolumina				Retentionsvolumina		
	S. P. °C	TÄA	G.		S. P. °C	TÄA	G
Pyridin	115,3	1,00	1,00	2-Methyl-6-Äthyl-			
α-Picolin. . . .	129,4	1,13	0,82	pyridin. . . .	160,1	1,17	0,30
2,6-Lutidin . .	144,1	1,16	0,53	3-Äthylpyridin .	165,0	3,00	1,65
β-Picolin . . .	144,1	1,90	1,54	4-Äthylpyridin .	167,7	3,53	2,11
γ-Picolin . . .	145,4	2,20	1,86	2,4,6-Collidin . .	170,3	2,34	1,00
2-Äthylpyridin .	148,7	1,25	0,62	3, 5-Lutidin. . .	172,2	3.60	2,30
2,5-Lutidin . .	157,0	2,22	1,22	2, 3, 5-Collidin. .	186,8	4,87	2,46
2,4- „ . . .	157,9	2,55	1,55	2, 3, 4-Collidin. .	192,7	7,98	4,03
2,3- „ . .	160,8	2,68	1,51				

[1] Chem. and Ind. **1956**, 1020—1021. Imp. Chem. Industries Ltd., Nobel Division, Stevenston (England).

[2] Chem. and Ind. **1956**, 1021. The Midland Tar Distillers Ltd., Four Ashes nr. Wolverhampton (England).

[3] Biochemic. J. **52**, 242 (1952); vgl. auch diese Z. **142**, 448 ff (1954).

teilweise Trennung von β- und γ-Picolin. Allgemein gilt die Regel, daß alle orthosubstituierten Basen kleinere Retentionsvolumina besitzen als ihren Siedepunkten entspricht. — In Tabelle 1 sind die Siedepunkte der untersuchten Stoffe angegeben und außerdem die *Retentionsvolumina*, bezogen auf Pyridin. Die Versuche wurden ausgeführt mit einer 6 Fuß langen, 6 mm Durchmesser besitzenden Kieselgursäule mit den stationären Phasen TÄA bei 120° C bzw. G bei 90° C. Als Trägergas diente sauerstofffreier Stickstoff. A. KURTENACKER

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Literatur. BEYTHIEN-HEIMANN, *Einführung in die Lebensmittelchemie* 4., völlig neubearbeitete Auflage von W. HEIMANN. XVI, 443 Seiten mit 2 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1956. Preis geb. 20,— DM.

Bereits bei der Besprechung der 3. Auflage[1] wurde darauf hingewiesen, daß das Beythiensche Buch einer gründlichen Neubearbeitung bedarf, die jetzt von HEIMANN vorgelegt wird. Der 1. Teil des Buches „Die Grundzüge der Ernährungslehre" ist vollständig neu geschrieben worden. Der Umfang dieses Abschnittes hat sich zwar reichlich verdoppelt, aber das Buch hat hierdurch außerordentlich an Wert gewonnen. Besonders hinzuweisen ist z. B. auf den neu aufgenommenen Abschnitt über „Fermente" und den Abschnitt „Fette und Lipoide", dem die persönlichen Erfahrungen des Verfassers besonders zugute gekommen sind. Der 2. Teil des Lehrbuches, die Besprechung der einzelnen Lebensmittel, ist den derzeitigen Kenntnissen entsprechend unter weitgehender Erhaltung der Beythienschen Darstellung verbessert worden. Die Neuauflage gibt dem Leser einen klaren Überblick über die vielfältigen Grundlagen der Lebensmittelchemie und ermöglicht so auch dem Analytiker, sich rasch über dieses Gebiet zu orientieren. W. FRESENIUS

Potentiometrische Titrationen in der Lebensmittelanalytik. K. WOIDICH, L. SCHMID und H. GNAUER[2] zeigen an einer Reihe von Beispielen die Zweckmäßigkeit der Umstellung der in der Lebensmittelanalytik gebräuchlichen Titrationen auf elektrometrische Indication. Die elektrometrischen Verfahren sind den visuellen Methoden mit Farbstoffindicatoren in bezug auf Genauigkeit überlegen, da bei den visuellen Verfahren die Umschlagspunkte der Indicatoren oft nicht mit den wahren Äquivalenzpunkten übereinstimmen. Dies kann z. B. bei der Titration schwacher Säuren (Gesamtsäuregehalt im Wein usw.) beträchtliche Fehler verursachen. Die Verfasser beschreiben in der vorliegenden Arbeit acidimetrische Messungen (Bestimmung der freien, der flüchtigen Säure, des ausfällbaren Weinsteins, des Stickstoffs nach KJELDAHL, der Aschenalkalität) an Fruchtsäften, Marmelade, Wein, Mehl, Stärke, Zucker, Fetten, Honig, Essig, Spirituosen, Kakao und Vanillin. Von den Konservierungsmitteln wird Benzoesäure bestimmt. Die potentiometrischen Titrationen erfolgen mit Glas- und Kalomelelektrode in der üblichen Art. Für alle untersuchten Stoffe sind die aus den Titrationskurven nach der graphischen Methode von C. F. TUBBS[3] ermittelten Äquivalenzpunkte in einer Tabelle zusammengestellt. Verff. schlagen vor, in der Lebensmittelanalytik nur noch Titrationen mit elektrometrischer Indication durchzuführen. H. R. PETRI

---

[1] Vgl. diese Z. **132**, 67 (1951).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 97—104 (1956). Univ. u. Lebensm.-Vers.-Anst. Wien.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1670 (1954); vgl. diese Z. **147**, 35 (1955).

Über Analysen und Beurteilung von Diätsalz berichten H. Hadorn und H. Suter[1]. Neben anorganischen Salzen wie Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid oder Phosphaten werden Salze organ. Säuren (Citronensäure, Milchsäure, Ameisensäure) und ausgesprochen organische Verbindungen wie Cholin, Glutaminsäure oder Stärke in Diätsalzen angetroffen. Verff. besprechen die tabellarisch wiedergegebenen Analysenergebnisse von 9 kochsalzarmen oder kochsalzfreien Diätsalzen des Handels. Dabei wird erwähnt, daß die Summe der aus der Analyse berechneten Komponenten in einzelnen Fällen beträchtlich von 100% abweicht, was auf den nicht genau definierten Kristallwassergehalt gewisser Salze und außerdem darauf zurückzuführen ist, daß die Feuchtigkeitsbestimmung nach der Trockenschrankmethode je nach Trocknung bei 105° oder 130° C zum Teil ganz verschiedene Werte liefert. Der zur Identifizierung eines wasserlöslichen Polysaccharids (Excipient) eingeschlagene Weg wird beschrieben und über die Problematik der Verwendung von Formiaten berichtet. Die qualitative Prüfung erstreckt sich auf K^+, Na^+, NH_4^+, Ca^{++}, Mg^{++}, u. U. Aminoalkohole wie Cholin, Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, Ameisensäure, Milchsäure, Citronensäure und gegebenenfalls auf Salze der Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und anderer organischer Säuren. Die Prüfung auf Citronensäure erfolgt nach Denigès, Ameisensäure muß vorher abgetrennt werden. Feuchtigkeit, Wasserunlösliches und Säureunlösliches werden nach den bekannten Verfahren bestimmt. Die Kaliumbestimmung erfolgt als Tetraphenyloborat. Ammonium wird nach Zusatz von starker Natronlauge zur Lösung der Probe am besten in der Destillationsapparatur nach Parnas-Wagner, Calcium nach der Oxalatmethode und Magnesium als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Der Gehalt an organ. gebundenem Stickstoff wird nach Kjeldahl ermittelt. Die Cholinbestimmung erfolgt als Cholin-Reineckat[2] unter Anwendung von 5—25 ml der sauren Stammlösung (entsprechend 10—30 mg Cholin). Chlorid wird nach Mohr, Phosphorsäure nach der Molybdatmethode und Milchsäure nach J. Koch u. G. Bretthauer[3] bestimmt. Essig- und Ameisensäure werden gemeinsam durch Wasserdampfdestillation abgetrennt, titriert und als Ameisensäure oder Essigsäure berechnet. Bei Übereinstimmung der permanganometrisch ermittelten Werte für Ameisensäure mit den acidimetrischen ist keine Essigsäure vorhanden. Citronensäure wird nach O. Reichard[4] gravimetrisch als Pentabromaceton bestimmt, wobei nach Erfahrung der Verff. nur eine größenordnungsmäßige Festlegung des Citronensäure- bzw. Citratgehalts erreicht wird. H. R. Petri

Eine komplexometrische Methode zur Halbmikrobestimmung von Phosphorsäure in Lebensmitteln wird von R. Brochon und H. Eschmann[5] nach ausführlicher Untersuchung aller Einflüsse beschrieben. Die beim Veraschen der Substanz entstandenen Meta- und Pyrophosphorsäure werden durch Kochen mit Schwefelsäure in die Orthosäure übergeführt, welche dann als $MgNH_4PO_4$ gefällt wird. Andere in Lebensmitteln vorkommende mehrwertige Kationen werden dabei durch Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) maskiert, Aluminium wird durch Milchsäure in Lösung gehalten. Durch Titration des Magnesiums mit ÄDTA-Lösung kann dann der Phosphorgehalt ermittelt werden. — *Ausführung.* Die Einwaage, die höchstens 50 mg PO_4 enthalten soll, vermischt man mit 10 ml 0,1 m Magnesiumacetatlösung,

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 122—140 (1956). Laboratorium VSK, Basel (Schweiz).

[2] Hadorn, H., und R. Jungkunz: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 333 (1953); vgl. diese Z. **146**, 379 (1955).

[3] Diese Z. **132**, 346 (1951).

[4] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 218 (1955); vgl. diese Z. **150**, 396 (1956).

[5] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 155—182 (1956). Lab. cantonal, Bern (Schweiz).

dampft ein, trocknet bei 105° und 150° C und verascht dann langsam bei 550—600° C. Man nimmt mit 10—15 ml Wasser und 20 ml 1 n Schwefelsäure auf, filtriert und wäscht dreimal mit 15—20 ml kochendem Wasser. Den Rückstand erhitzt man noch einmal mit kleiner Flamme, zieht mit Schwefelsäure aus und filtriert. Die vereinigten Filtrate kocht man auf 5—10 ml ein, wobei Pyro- und Metaphosphorsäure in die Orthoform übergehen, und verdünnt nach dem Erkalten im Meßkolben auf 50 ml. Zu 5 ml dieser Lösung gibt man 150 ml Wasser, neutralisiert mit 1 n Natronlauge gegen Methylrot, versetzt mit 5 ml Pufferlösung (350 ml konz. Ammoniak + 54 g NH_4Cl im l) und titriert mit 0,1 m ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T (Verbrauch c ml). Um $MgNH_4PO_4$ auszufällen, gibt man 20 ml der Lösung aus dem Meßkolben in den Filterkolben nach M. Potterat und H. Eschmann[1] (mit flachem Boden), fügt 0,5 ml 90%ige Milchsäure sowie (4 c—3,5) ml 0,1 m ÄDTA-Lösung hinzu, neutralisiert unter magnetischem Rühren mit 2 n Ammoniak gegen Methylrot und versetzt mit soviel 5%iger wäßriger Aminoäthanollösung, bis Phenolphthalein rot gefärbt ist. Nach 20—30 min filtriert man, wäscht dreimal mit einer Lösung, die 80 ml konz. Ammoniak und 5 g NH_4Cl im l enthält, löst den Rückstand mit 5 ml 1 n Salzsäure, saugt durch einen Filtertiegel, wäscht mit einer kochenden Mischung aus 5 ml 1 n Salzsäure und 20 ml Wasser und zweimal mit 20 ml kochendem Wasser, welches 1—2 Tr. 1 n Salzsäure enthält. Dann versetzt man mit 25 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung, 20 ml 2 n Ammoniak, Methylrot und Eriochromschwarz T und titriert das überschüssige ÄDTA mit 0,01 m $MgSO_4$-Lösung zurück. Ein Blindwert ist zu ermitteln und in Abzug zu bringen. G. Denk

Über die papierchromatographische Identifizierung einiger in Lebensmitteln vorkommender Quellstoffe berichten E. Becker und M. Eder[2]. Aus Kohlenhydraten aufgebaute Quellstoffe werden durch Säurehydrolyse gespalten. Das entstehende Zuckergemisch wird papierchromatographisch untersucht. Die Identifizierung ist beim Vorliegen mehrerer Quellstoffe schwierig. Man beschränkt sich dann zweckmäßig zunächst darauf, die Abwesenheit gewisser Quellstoffe aus dem Fehlen entsprechender Flecke festzustellen. Fällungsreaktionen[3], die zur Identifizierung reiner Quellstoffe genügen, können nach erfolgter papierchromatographischer Analyse, zur Klärung unter Umständen ebenfalls benützt werden. — *Ausführung.* Zur Hydrolyse werden 10 g der Probe mit 50 ml Wasser und 50 ml 10 Vol-%iger Schwefelsäure 3 Std unter Rückfluß gekocht. Sehr dickflüssige Aufschlämmungen stellt man zunächst solange in ein Wasserbad, bis eine dünnflüssige Lösung resultiert. Da Schwefelsäure den papierchromatographischen Nachweis, besonders von Uronsäure stört, entfernt man diese durch Fällung mit heißer Bariumhydroxydlösung bis p_H 7. (30 g Bariumhydroxyd mit 8 Mol Wasser werden in 100 ml Wasser heiß gelöst und durch ein Filter in die heiße Analysenlösung eingetropft.) Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Bariumsulfates engt man das Filtrat im Vakuum auf die Hälfte, falls sehr wenig Quellstoff vorliegt, noch beliebig weiter ein und verwendet diese Lösung zur papierchromatographischen Untersuchung. Bei Vorliegen von sehr wenig Untersuchungssubstanz lassen sich diese Mengen entsprechend reduzieren. Die papierchromatographische Untersuchung erfolgt, wie bereits früher beschrieben[4], nach der aufsteigenden Methode mit n-Butanol/Pyridin/Wasser (3:2:1,5)

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 329 (1954); vgl. diese Z. **150**, 41 (1956).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 187—192 (1956). Deutsche Arkady-Ges. Hannover.

[3] Letzig, E.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 41 (1955); vgl. diese Z. **148**, 318 (1955/56).

[4] Becker, E.: Getreide und Mehl **2**, 87 (1952); Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 122 (1956); vgl. diese Z. **155**, 385 (1957).

als Lösungsmittel, zur Färbung dient Phthalsäure/Anilin bzw. Naphthoresorcin/Trichloressigsäure für nichtreduzierende Zucker. Parallel läßt man Testlösungen mitlaufen. Mannose und Arabinose, die nahezu gleiche R_f-Werte besitzen, können durch ihre braune bzw. rötliche Färbung unterschieden werden. Gummi arabicum zeigt neben Galaktose, Rhamnose und Arabinose noch einen nichtidentifizierten Fleck direkt unterhalb des Startpunktes. Pektin zeigt Galakturonsäure, die jedoch von Glucuronsäure nicht unterschieden werden kann; darüber hinaus tritt ein schwacher Glucosefleck auf. Tylose zeigt außer Glucose meistens nichthydrolysierte methylierte Glucose. Celluloseglykolat zeigt außer Glucose höher wandernde halbmondförmige unbekannte Flecke. Alginat zeigt nur den Fleck einer Uronsäure.

Schema zur papierchromatographischen Identifizierung von Quellstoffen

Negativer Nachweis von	Abwesenheit von
Uronsäure	Pektin, Alginat
Galaktose	Johannisbrotkernmehl, Agar-agar, Gummi arabicum, Traganth
Glucose	Tylose, Celluloseglykolat, Quellstärke, meistens auch Pektin
Mannose	Johannisbrotkernmehl
Arabinose	Gummi arabicum, Traganth

K. Gassner

Beim Nachweis von Chloramin T (p-Toluolsulfochloramidnatrium) in Lebensmitteln geht T. Brouwer[1] davon aus, daß aus dieser Verbindung das entsprechende Sulfonamid entsteht. Dieser Vorgang kann durch Zugabe von Sulfit beschleunigt werden. Durch Ausschütteln wird diese Substanz in Äther übergeführt, störende Stoffe wie Eiweiß lassen sich durch Klärung nach Carrez entfernen. Der Ätherextrakt wird durch Behandeln mit $KMnO_4$ in $NaHCO_3$-Lösung gereinigt. Fettartige Verunreinigungen lassen sich durch Behandeln des eingedampften Ätherextraktes mit Petroläther beseitigen. Das mit unterchloriger Säure sich bildende, schwer lösliche p-Toluolsulfondichloramid wird durch Sublimation gereinigt und durch Schmelzpunkt (137° C) und Kristallhabitus (längliche, prismatische Kristalle) identifiziert. Es soll sich auf diese Weise noch 1 Teil Chloramin T in 1 Million Teilen Milch nachweisen lassen. L. Acker

Die Entfernung von Kieselsäure und anorganischen Ionen aus mit Celite behandelten Lösungen von Isomaltose und Isomaltotriose gelingt nach R. W. Jones, B. J. Dimler und C. S. Wise[2] dadurch, daß man die zu reinigenden Lösungen nacheinander über eine säureaktivierte Dowex 50-Säule und nach Zusatz von 10 ml 1%iger Flußsäure auf 2 l Flüssigkeit über eine mit Natronlauge oder Ammoniak aktivierte Kolonne von Duolite A-4 laufen läßt. Die Verfahren für die Aktivierung und Regenerierung beider Austauscherharze sind im Original ausführlich beschrieben. Die Ermittelung des SiO_2- und Ionen-Gehaltes der Zuckerlösungen führt man nach der Methode von W. C. Bunting[3] durch. K. Söllner

[1] Chem. Weekbl. **1956**, 670—671 [Holländisch]. Keuringsdienst van Waren, Den Haag (Holland).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1352—1353 (1956). U. S. Dptm. Agric., Peoria, Ill.

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 612 (1944).